

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JONAS LAZZARETTI

DESEMPENHO TERMOELÉTRICO DE DISPOSITIVOS VERTICAIS À BASE DE  
FTALOCIANINAS METÁLICAS

CURITIBA

2021

JONAS LAZZARETTI

DESEMPENHO TERMOELÉTRICO DE DISPOSITIVOS VERTICAIS À BASE DE  
FTALOCIANINAS METÁLICAS

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Mansueto Serbena

CURITIBA  
2021

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

---

L432d Lazzaretti, Jonas

Desempenho termoelétrico de dispositivos verticais à base de ftalocianinas metálicas [recurso eletrônico] / Jonas Lazzaretti – Curitiba, 2021.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Física.

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Mansueto Serbena

1. Ftalocianinas. 2. Termoeletricidade. I. Universidade Federal do Paraná. II. Serbena, José Pedro Mansueto. III. Título.

CDD: 530.416

---

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **JONAS LAZZARETTI** intitulada: **"Desempenho Termoelétrico de Dispositivos Verticais à Base de Ftalocianinas Metálicas"**, sob orientação do Prof. Dr. JOSÉ PEDRO MANSUETO SERBENA, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 26 de Fevereiro de 2021.

Assinatura Eletrônica

26/02/2021 14:41:24.0

JOSÉ PEDRO MANSUETO SERBENA

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

26/02/2021 15:42:27.0

KLEBER DAUM MACHADO

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

26/02/2021 15:11:54.0

MARCOS DE ABREU AVILA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC)

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse possível.

À minha família pelo apoio incondicional durante todo o tempo em que estive distante.

Ao professor Dr. José Pedro Mansueto Serbena, pela orientação e pela paciência em guiar meus esforços durante esta jornada.

Ao professor Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen (in memoriam) pelo acolhimento e por me direcionar ao tema deste trabalho.

Aos colegas do Grupo de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos (GOOD) que me ajudaram a enfrentar o cotidiano do laboratório.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

## RESUMO

No presente trabalho foram desenvolvidos dispositivos termoelétricos em arquitetura vertical à base de ftalocianinas metálicas utilizando eletrodos de óxido de índio-estanho (ITO) e alumínio (Al). As ftalocianinas metálicas são materiais orgânicos da classe das macromoléculas e têm por característica a acomodação de um íon metálico em seu centro. Foram produzidos dispositivos com resposta termoelétrica a base de quatro variações da ftalocianina: de cobre (CuPc), de níquel (NiPc), de cobalto (CoPc) e de titânio (TiPc). Foram tomadas medidas de diversos dispositivos para cada material a fim de se determinar o coeficiente de Seebeck ( $S$ ) médio em cada caso. Os resultados aproximados do coeficiente  $S$  médio a 380 K foram: CuPc = 21,3 mV/K; NiPc = 20,6 mV/K; CoPc = 10,1 mV/K; TiPc = 4,8 mV/K. Os valores ficaram dentro do que se esperava para um semicondutor do tipo p e foram discutidos em termos da capacidade de adsorção de oxigênio de cada material.

Palavras-chave: Ftalocianina metálica. Dispositivo termoelétrico. Termoeletricidade. Coeficiente de Seebeck.

## ABSTRACT

In the present work thermoelectric devices were developed in vertical architecture based on metallic phthalocyanines using indium tin oxide (ITO) and aluminum (Al) electrodes. Metallic phthalocyanines are organic materials of the macromolecule class and are characterized by the accommodation of a metallic ion in its center. Devices with thermoelectric response were constructed based on four variations of the phthalocyanine: copper (CuPc), nickel (NiPc), cobalt (CoPc) and titanium (TiPc). Several devices were measured for each material in order to determine the average Seebeck coefficient ( $S$ ) in each case. The approximate values of the average  $S$  coefficient at 380 K were: CuPc = 21,3 mV/K; NiPc = 20,6 mV/K; CoPc = 10,1 mV/K; TiPc = 4,8 mV/K. The results were within what was expected for a p-type semiconductor. The different performances were discussed in terms of the oxygen adsorption capacity of each material.

Key-words: Metallic phthalocyanine. Thermoelectric device. Thermoelectricity. Seebeck coefficient.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>12</b>
2.1	TERMOELETRICIDADE.....	12
2.1.1	Coeficiente de Seebeck.....	13
2.2	ARQUITETURA DO DISPOSITIVO TERMOELÉTRICO .....	17
2.3	SEMICONDUCTORES ORGÂNICOS.....	19
2.3.1	Ftalocianinas metálicas.....	22
2.3.1.1	Propriedades eletrônicas das ftalocianinas metálicas.....	23
2.4	COEFICIENTE DE SEEBECK EM OUTROS MATERIAIS ORGÂNICOS.....	25
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>27</b>
3.1	DISPOSITIVOS TERMOELÉTRICOS BASEADOS EM FTALOCIANINAS METÁLICAS.....	27
3.1.1	Substrato e eletrodo inferior.....	28
3.1.2	Deposição dos filmes finos de ftalocianina metálica.....	29
3.1.3	Eletrodo superior.....	31
3.2	MEDIDAS TERMOELÉTRICAS E DE ESPESSURA.....	32
3.2.1	Medida termoelétrica .....	32
3.2.2	Medida de espessura .....	34
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>36</b>
4.1	OBTENÇÃO DE UM DISPOSITIVO FUNCIONAL .....	36
4.2	DIFERENÇA DE POTENCIAL EM FTALOCIANINAS METÁLICAS .....	42
4.3	MEDIDAS DE TEMPERATURA.....	43
4.4	SOLUÇÃO PROPOSTA PARA O PROBLEMA DA TEMPERATURA E O COEFICIENTE DE SEEBECK DE DISPOSITIVOS À BASE DE MPCs.....	45
4.4.1	Alterações no sistema de medida da temperatura.....	45



4.4.2	Medidas de diferença de potencial .....	47
4.4.3	Coeficiente de Seebeck.....	50
4.5	SOBRE O COMPORTAMENTO DO COEFICIENTE S.....	53
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>56</b>
<b>6.</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>58</b>
<b>7.</b>	<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>59</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Juntamente com o aumento da densidade populacional o consumo de energia vem crescendo no mundo todo. Por exemplo, segundo estimativas realizadas em dezembro de 2019, a demanda energética da China deve registrar aumento de 10% em 2022, quando comparada a 2017 [1]. Neste contexto, a sustentabilidade das formas de geração de energia predominantes têm causado preocupações com relação ao desperdício na conversão, na maioria das vezes, da energia térmica em energia elétrica. A taxa de perda através da queima de combustíveis fósseis, por exemplo, chegou próximo de 60% no Japão em 2014 [2]. Portanto, é de grande interesse o desenvolvimento de um mecanismo de reaproveitamento dessa energia desperdiçada, na forma de energia elétrica, já que mais de 90% da matriz energética deste país é formada por estes combustíveis, como apresentado na Fig. 1. No Brasil esta realidade é um pouco diferente. A matriz energética brasileira é composta de mais de 60% de hidroeletricidade e os combustíveis fósseis representam apenas 17,8% deste índice [3], porém, o país é uma exceção neste quesito devido ao seu potencial hidroelétrico bem acima da média mundial [4].

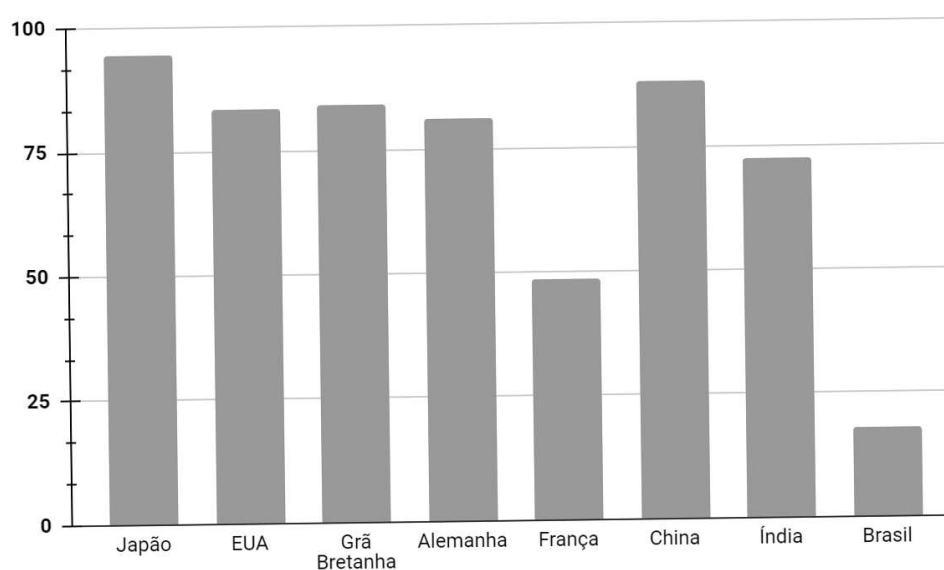


Figura 1 - Porcentagem de combustíveis fósseis na matriz energética de alguns países. Adaptado de [1] e [3].

É neste contexto que os dispositivos termoelétricos ganham importância: por serem capazes de se valerem desta energia extra e transformar o calor de motores a combustão, geradores e até mesmo do próprio corpo humano em energia elétrica utilizável [5]. Os valores de eficiência de conversão para dispositivos termoelétricos ainda são relativamente baixos (da ordem de 5%) [6], o que pode inviabilizar certas aplicações. Porém, quando se trata de reaproveitamento de energia desperdiçada, os custos por watt podem se equiparar às formas tradicionais de geração de energia e esta relação tende a melhorar para os dispositivos termoelétricos conforme a eficiência cresce ao passar dos anos [6].

Se levarmos em consideração que a maior parte dessa energia desperdiçada na forma de calor se dá na faixa dos 150°C ou menos, tem-se aí uma boa oportunidade de aplicação de um dispositivo à base de materiais orgânicos, por exemplo [2].

A aplicação de materiais orgânicos a esta finalidade permite ainda a criação de dispositivos vestíveis que utilizam o próprio calor do corpo como fonte de alimentação. O fato de materiais orgânicos em geral não serem tóxicos, aliado à flexibilidade mecânica, favorece a sua aplicação em contato direto com a pele para coleta de energia térmica, de forma a alimentar pequenos dispositivos, como por exemplo, o aparelho de eletrocardiograma (ECG) apresentado na Fig. 2 [7].

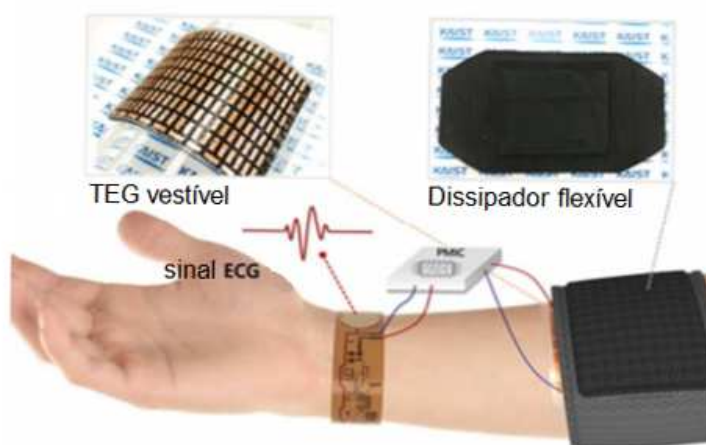


Figura 2 - Aparelho de eletrocardiograma (ECG) alimentado por um gerador termoelétrico (TEG) vestível. Adaptado de [7].

Para além dos aparelhos vestíveis auto alimentados, estes dispositivos permitem coletar calor das mais diversas fontes, como por exemplo sensores de temperatura [8] ou mesmo dispositivos hidráulicos, como torneiras ou aquecedores, equipados com internet das coisas [9] que são alimentados por TEG's instalados nos encanamentos de água quente.

A eficiência de dispositivos termoelétricos à base de materiais orgânicos ainda é pequena se comparada aos que utilizam materiais inorgânicos (ZT em torno de 10% a 30%), porém essa realidade vem mudando gradualmente com os recentes avanços na área [2]. Estudos apontam para resultados promissores com materiais à base das chamadas macromoléculas [10], que são moléculas orgânicas com uma estrutura mais compacta se comparadas às dos polímeros, por exemplo.

Neste trabalho procura-se desenvolver um dispositivo termoelétrico de estrutura vertical, utilizando como camada ativa ftalocianinas metálicas, que são macromoléculas que acomodam em seu núcleo um átomo metálico. O objetivo é avaliar as propriedades termoelétricas que se pode obter da combinação destes materiais com os eletrodos de ITO (óxido de índio-estanho) e alumínio e identificar possíveis influências da alteração do núcleo metálico desta molécula em tais propriedades. Para tanto, são utilizadas ftalocianinas de Cu, Co, Ni e Ti e são tomadas as medidas de diferença de potencial conforme um gradiente de temperatura é gerado na amostra, sendo possível, assim, a determinação do coeficiente de Seebeck dos dispositivos.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 TERMOELETRICIDADE

Pode-se compreender os fenômenos de transporte de energia térmica ou elétrica em materiais condutores ou semicondutores utilizando o modelo de Drude, que, simplificada, pode ser considerado como teoria cinética aplicada a elétrons. Por exemplo, nos metais considera-se que os elétrons se movem quase livremente no interior do material, transportando carga elétrica. Porém, estes elétrons carregam consigo uma quantidade de energia térmica, fazendo com que qualquer diferença de potencial elétrico gere transporte térmico e, em contrapartida, qualquer diferença de temperatura no material gere um movimento de elétrons [11,12].

Dispositivos termoelétricos possuem, em geral, a característica de transformação de energia térmica em energia elétrica e vice-versa. O fenômeno de transformação de um gradiente de temperatura em diferença de potencial elétrico foi descoberto em 1821 por Thomas Johann Seebeck e, portanto, recebeu o nome de efeito Seebeck. Posteriormente, em 1834, Jean Charles Athanase Peltier descobre a contrapartida deste efeito, o uso de uma diferença de potencial para criação de um gradiente de temperatura, que passa a ser chamado efeito Peltier [5].

Para compreender as características termoelétricas de um dispositivo deve-se atentar para as propriedades dos materiais que o compõem. Uma forma de se avaliar a eficiência de um dispositivo foi derivada em 1911 por Edmund Altenkirch e é a chamada figura de mérito termoelétrica ou simplesmente  $Z$ . Esta grandeza pode ser tornada adimensional multiplicando-se pela temperatura absoluta  $T$ , o que resulta na forma mais convencional de se referir à eficiência de um dispositivo termoelétrico: a figura de mérito adimensional ou  $ZT$  [5], expressa de acordo com a equação:

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T \quad (1)$$

Onde  $\sigma$  é a condutividade elétrica,  $S$  é o coeficiente de Seebeck e  $\kappa$  é a condutividade térmica [13]. Costuma-se dizer que materiais que apresentam valores para  $ZT$  acima de 1 têm uso prático, como por exemplo o telureto de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) que é comercialmente usado em refrigeradores termoelétricos [2].

### 2.1.1 Coeficiente de Seebeck

A aplicação de um gradiente de temperatura a um material faz surgir um campo elétrico entre as extremidades quente e fria, chamado de campo termoelétrico ( $E_{te}$ ). Este campo é proporcional ao gradiente em questão e pode ser expresso pela equação:

$$\vec{E}_{te} = -S \vec{\nabla} T \quad (2)$$

Empiricamente, para pequenos gradientes de temperatura, o coeficiente de Seebeck que aparece acima pode ser expresso de acordo com a equação [14]:

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} = -\frac{V_{quente} - V_{frio}}{T_{quente} - T_{frio}} \quad (3)$$

onde  $\Delta V$  é a diferença de potencial entre os terminais quente e frio,  $\Delta T$  é a diferença de temperatura e  $V_{quente}$ ,  $V_{frio}$ ,  $T_{quente}$  e  $T_{frio}$  representam os potenciais e as temperaturas nos terminais quente e frio, respectivamente. Quando se aplica um gradiente de temperatura a um dispositivo, a depender do sinal obtido para a diferença de potencial, tem-se o indicativo de acúmulo de portadores positivos ou negativos no terminal frio [15]. Portanto, para se obter uma diferença de potencial maior e, portanto, um valor absoluto maior para o coeficiente de Seebeck, é muito importante que se tenha predominância de um tipo de portador, caso contrário,

ambos os tipos se acumularão na mesma extremidade, reduzindo o efeito causado pela diferença de temperatura [16].

Para uma melhor compreensão deste coeficiente pode-se analisar a estrutura eletrônica geral dos materiais. A interação dos elétrons com o potencial periódico de um material sólido cristalino faz com que se formem bandas de energias que os elétrons podem ocupar dentro da distribuição, sendo que, em materiais isolantes e semicondutores, essas bandas são intercaladas por intervalos de energias proibidas, do inglês *gaps*. A probabilidade de que um determinado estado seja ocupado é dada pela função de distribuição de Fermi [17] :

$$f_0(E) = [\exp(\frac{E - E_F}{k_b T}) + 1]^{-1} \quad (4)$$

Onde  $E_F$  é a energia de Fermi, que depende do número de elétrons a serem acomodados nos estados disponíveis, e  $k_b$  é a constante de Boltzmann. Na expressão apresentada, é mais comum na literatura geral referir-se à grandeza aqui chamada de  $E_F$  como o potencial químico ( $\mu$ ) [18]. Porém, neste trabalho será mantida a notação por coerência com a fonte citada. Assim, esta função tem por característica o fato de que quando  $(E - E_F) \ll k_b T$ , ou seja, quando a energia de um estado é muito menor do que a energia de Fermi a probabilidade de ocupação deste estado é 1 e quando  $(E - E_F) \gg k_b T$  a probabilidade é nula. Esta propriedade faz que os elétrons situados em estados com energias próximas à energia de Fermi sejam os únicos que participam da condução, já que se avizinham a estados com probabilidade de ocupação entre 0 e 1, enquanto aqueles que se encontram em energias muito abaixo desta, estão presos em seus níveis. [17].

Considerando que as propriedades dos materiais são as mesmas em todas as direções (materiais isotrópicos), que os eventos de espalhamento são elásticos e com base na distribuição de Fermi apresentada acima [12], pode-se utilizar o conceito de tempo de relaxação: dado que uma perturbação no sistema altera a função de distribuição, esta deve relaxar de volta ao estado original de acordo com esse tempo. Fazendo uso da equação de Boltzmann para relacionar os campos aplicados e os processos de espalhamento dos portadores, determina-se o

coeficiente de Seebeck através da razão entre o campo elétrico e o gradiente de temperatura em circuito aberto (densidade de corrente elétrica nula) [12,17]. Sendo  $E_F$  a energia de Fermi medida a partir do limite da banda de condução, podemos considerar dois casos principais, conforme a Fig. 3.

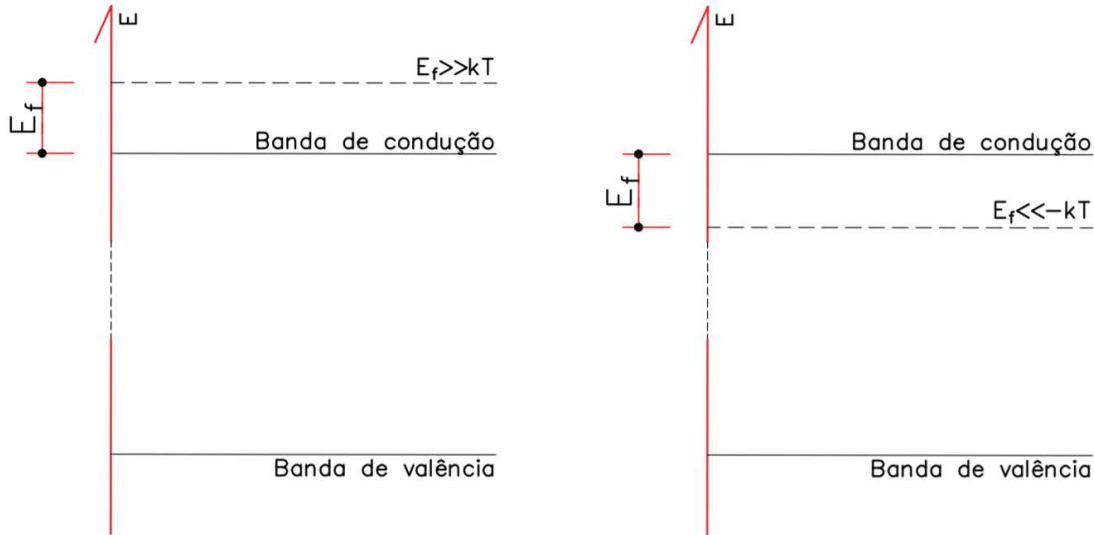


Figura 3 - Representação da energia de Fermi  $E_F$  considerados os limites para materiais com comportamento metálico (esquerda) e para semicondutores (direita).

Autoria própria.

O primeiro é o caso para metais ou semicondutores altamente degenerados ( $E_F \gg k_b T$ ), de onde obtém-se a seguinte relação:

$$S = \mp \frac{k_b}{e} \left( \frac{A}{\eta} \right) \quad (5)$$

onde  $e$  é a carga elementar,  $A$  é uma constante que depende das propriedades dos eventos de espalhamento na rede cristalina, com valores entre  $\pi^2$  e  $\pi^2/3$ , e  $\eta$  é a energia de Fermi reduzida ( $E_F/k_b T$ ). Nesta relação, vê-se que para estes materiais o coeficiente  $S$  é, em módulo, inversamente proporcional à energia de Fermi, que neste caso é proporcional à densidade de elétrons na banda de condução. Portanto, a alta densidade de portadores faz com que materiais com comportamento metálico apresentem baixos coeficientes de Seebeck [2,10,17,19].



Já se considerados os semicondutores não degenerados, onde o nível de Fermi se encontra bem abaixo do limite da banda ( $E_F \ll -kT$ ), obtém-se a seguinte relação para o coeficiente  $S$ :

$$S = \mp \frac{k_b}{e} [\eta - B] \quad (6)$$

onde  $B$  é uma constante que depende dos processos de espalhamento no material e tem valores entre 2 e 4. Neste caso observa-se que, em módulo, o coeficiente passa a ser positivamente influenciado pela distância do nível de Fermi até a banda. Como neste caso o nível de Fermi se encontra dentro do intervalo de energias proibidas, o valor absoluto de  $E_F$  é inversamente proporcional à concentração de portadores de carga [17]. Este resultado é igualmente válido para semicondutores do tipo p, dado que se leve em consideração a inversão do sinal de  $\eta$ , devido a  $E_F$  ser medido em relação à banda de valência e da carga dos portadores. Deve-se atentar ainda para o fato de que a densidade de portadores influencia diretamente a condutividade elétrica dos materiais. Portanto, à luz do modelo apresentado acima, nota-se que semicondutores não degenerados podem ter seu desempenho termoelétrico elevado pelo valor de  $S$ , e, em contrapartida, drasticamente prejudicado pela baixa condutividade elétrica [16]. Assim como o modelo que foi apresentado aqui, existem outros que relacionam o coeficiente de Seebeck com outras propriedades, como por exemplo a densidade de estados [20]. Neste trabalho essas outras dependências não são discutidas abertamente.

Outro resultado interessante desta análise vem da relação entre as condutividades elétricas e térmicas de materiais altamente degenerados. Nestes materiais a condução térmica é feita predominantemente pelos portadores de carga [11], de forma que as duas condutividades estão ligadas, o que é a chamada lei de Wiedemann-Franz [2,12]. Esta relação faz com que seja muito difícil aprimorar a eficiência termoelétrica destes materiais. Pode-se observar este efeito através da relação entre a condutividade elétrica do material e a parcela da condutividade térmica realizada pelos portadores de carga: o número de Lorenz. Utilizando-se a

simplificação para materiais com comportamento metálico encontra-se o seguinte resultado [17] :

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_b}{e} \right)^2 \quad (7)$$

Este número condiz com a lei descrita no parágrafo acima, indicando que independentemente do metal, a relação entre a condutividade térmica e a condutividade elétrica é constante.

Materiais semicondutores não degenerados não obedecem à referida lei pois a parcela dominante em sua condutividade térmica é realizada por vibrações mecânicas [17]. Esta característica é mais um indicativo de que as melhores opções para a aplicação em dispositivos termoelétricos estão nestes materiais.

## 2.2 ARQUITETURA DO DISPOSITIVO TERMOELÉTRICO

Para ligar a camada ativa (semicondutor) ao circuito de operação ou medição, utilizam-se terminais com comportamento metálico: os eletrodos. Pode-se dispor estes materiais de duas formas distintas: horizontalmente e verticalmente. Os dispositivos horizontais ou planares consistem em dois eletrodos separadamente dispostos na superfície da amostra de forma que sua ligação é feita pela deposição da camada ativa, conforme Fig. 4. Nesta configuração, o transporte de cargas se dá horizontalmente no interior do semicondutor (no plano do substrato).

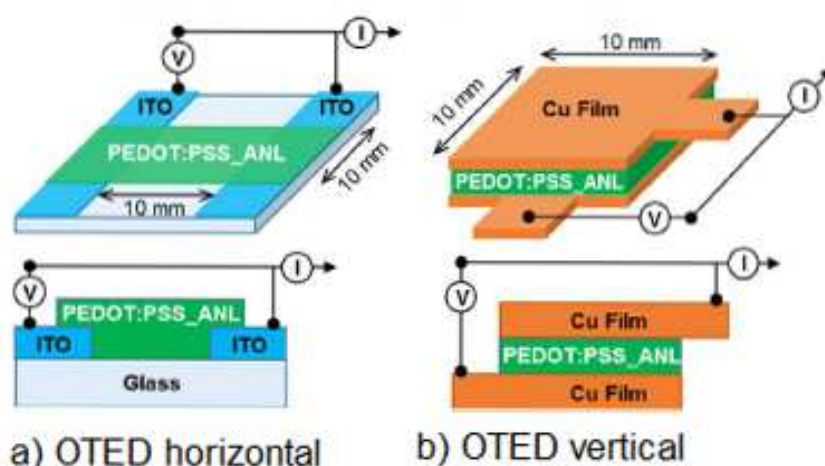


Figura 4 - Exemplo de dispositivos termoelétricos orgânicos (*organic thermoelectric devices, OTEDs*). a) Arquitetura horizontal e b) arquitetura vertical. Adaptado de [21].

Já os dispositivos de arquitetura vertical são formados por 3 camadas superpostas, sendo a primeira o eletrodo inferior, a segunda a camada ativa e a terceira o eletrodo superior (Fig. 4). Neste modelo, o transporte de cargas se dá perpendicularmente ao plano do substrato, o que deve ser levado em conta para materiais anisotrópicos.

Na prática, dispositivos horizontais são mais fáceis de se produzir: o filme é depositado sobre os eletrodos pré-preparados. Entretanto, estes dispositivos apresentam desvantagem na aplicação devida à dificuldade de se acomodar o dispositivo na superfície separando os eletrodos nas regiões mais quentes ou frias. Em contrapartida, os dispositivos verticais são mais complicados de se fabricar, pois o processo de se arranjar o filme entre os dois eletrodos sem comprometer o funcionamento é uma tarefa árdua. Porém, uma vez preparado, o dispositivo é de fácil aplicação sobre qualquer superfície aquecida [21].

Quanto ao desempenho, os dispositivos verticais apresentam maior corrente e maior diferença de potencial, o que corresponde a um coeficiente de Seebeck mais elevado se comparados aos dispositivos horizontais, principalmente em altas temperaturas [21]. Uma explicação para esta discrepância decorre de diferenças entre os efeitos de polarização - que são dependentes da temperatura - nas

interfaces com os eletrodos das superfícies quente e fria dos dispositivos, gerando um campo elétrico mais proeminente nos dispositivos verticais devido às distâncias entre as duas interfaces ser a espessura do filme, ordens de grandeza menores que nos dispositivos horizontais [22]. No presente trabalho as medidas foram feitas sobre uma superfície aquecida, conforme discutido mais à frente na seção de métodos. Portanto, optou-se pela arquitetura vertical, mais apropriada a esta condição.

Na Fig. 4 são representados dispositivos com eletrodos de mesmo material (ITO em *a*, e Cu em *b*). Quando se usa materiais diferentes em cada eletrodo, deve-se considerar o fato de se ter funções trabalho diferentes em cada terminal, o que faz surgir um campo elétrico intrínseco do dispositivo na amostra [23].

No caso da configuração utilizada neste trabalho, o eletrodo da interface quente é de ITO e o da interface fria é de Al. Esta configuração gera uma diferença nas barreiras de aproximadamente 0,2 eV [24,25]. Com a elevação da temperatura na base, portadores do eletrodo de ITO começam a acessar o semicondutor e são arrastados pelo campo elétrico intrínseco até a interface fria, fazendo que com esta apresente uma diferença de potencial em relação à outra [23].

Devido a estas diferenças não se pode comparar diretamente o desempenho de dispositivos horizontais e verticais e nem dispositivos com eletrodos iguais de dispositivos com eletrodos diferentes.

## 2.3 SEMICONDUTORES ORGÂNICOS

Materiais orgânicos são materiais compostos basicamente de carbono, hidrogênio e alguns outros átomos, como nitrogênio ou oxigênio. Semicondutores orgânicos são materiais que possuem esta formação combinada a um comportamento eletrônico a princípio isolante, mas condutor em determinadas condições [26].

As classes mais conhecidas de semicondutores orgânicos são polímeros conjugados, cristais moleculares e filmes moleculares amorfs [26]. Os polímeros são cadeias de moléculas que se repetem periodicamente (meros) e são caracterizados por serem facilmente solubilizados para deposição. Cristais

moleculares são cristais cujas unidades básicas da rede são moléculas orgânicas. Estes apresentam mobilidades e condutividades bem acima daquelas encontradas em materiais orgânicos não cristalinos. Já os filmes amorfos são formados por deposição de pequenas moléculas orgânicas, geralmente através de evaporação ou deposição por rotação (*spin-coating*) [26,27].

As propriedades eletrônicas destes materiais advêm de seu principal constituinte: o carbono. Em especial, quando da ocorrência de dupla ligação entre dois átomos de carbono, a ligação  $\sigma$ , cuja sobreposição dos orbitais atômicos se dá ao longo do eixo internuclear, é responsável pelas fortes atrações entre os núcleos envolvidos, mantendo a molécula unida. Já a ligação  $\pi$  se dá com a sobreposição de orbitais com seus eixos perpendiculares ao eixo internuclear e, portanto, de menor energia. Desta forma, este último se torna o mais alto orbital molecular ocupado (*highest occupied molecular orbital*, HOMO). O próximo orbital na distribuição é o orbital antiligante  $\pi^*$ , que passa a ser o mais baixo orbital molecular desocupado (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO). Estes dois orbitais moleculares são, respectivamente, análogos às bandas de valência e de condução nos semicondutores cristalinos [27].

Os níveis de energia proibidos entre estes dois orbitais (*energy gap* ou *band gap*) se encontram num intervalo de valores tipicamente em torno de 2,5 ( $\pm 0,5$ ) eV, bem acima dos valores de semicondutores inorgânicos cristalinos (ex: Si=1,12 eV, Ge=0,67 eV) [26]. Esta diferença leva a uma consequência particularmente importante para o desempenho termoelétrico que é a densidade de portadores. Utilizando-se do modelo para semicondutores gerais, a densidade de portadores  $n$  pode ser expressa pela seguinte equação [27]:

$$n = N_0 \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right) \quad (8)$$

onde  $N_0$  é a densidade efetiva de estados nas bandas de valência e de condução e  $E_g$  é o *band gap*. Para valores típicos de semicondutores inorgânicos ( $E_g=1,12$  eV e  $N_0=10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) obtém-se uma densidade  $n=10^{10} \text{ cm}^{-3}$ , enquanto para orgânicos ( $E_g=2,5$  eV e  $N_0=10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ),  $n=1 \text{ cm}^{-3}$  [27]. Na prática, os filmes formados pelos

semicondutores orgânicos apresentam diversas impurezas, intencionais ou não intencionais, que fazem com que esta densidade se torne maior. Porém, se suficientemente puros, estes materiais apresentam densidades de portadores da ordem da apresentada acima, e por consequência, coeficientes de Seebeck elevados e condutividade elétrica baixa, conforme já discutido [26].

Em semicondutores inorgânicos, os elementos que constituem o material são fortemente conectados. Isso faz com que o sólido se torne regular e, por consequência, as bandas de valência e condução fiquem mais largas, possibilitando que os elétrons transitem por grandes distâncias (se comparado às distâncias entre as células unitárias da rede cristalina) até serem espalhados pelas vibrações da rede, os fônons [26]. Nestes meios, a constante dielétrica elevada faz com que as interações entre os elétrons seja muito fraca, facilitando a deslocalização. Diz-se então que neste caso o transporte de cargas se dá através das bandas (*band-like*) e os valores de mobilidade, que estão intimamente ligados à condutividade elétrica do material, são maiores do que em semicondutores orgânicos [26].

Dentre os materiais orgânicos, os que mais se aproximam destes altos valores de mobilidade são os cristais moleculares. Porém, nestes materiais as ligações entre as moléculas constituintes das redes são do tipo van der Waals. Estas ligações mais fracas implicam em bandas mais estreitas, o que aliado à baixa constante dielétrica dos materiais orgânicos, resulta em menor deslocalização dos portadores. Este efeito é tal que, com temperaturas da ordem da temperatura ambiente, o transporte ainda se dá através destas finas bandas, porém, os portadores começam a ser espalhados com maior frequência, o que limita muito sua mobilidade [26].

Esta condição se agrava quando se trata de sólidos orgânicos amorfos, já que a alta desordem do material aumenta a localização das cargas em determinadas regiões. Nestes materiais, deve-se levar em conta a grande variação nas energias de uma região para outra, o que faz com que se formem bandas na forma de distribuições gaussianas de estados de transporte [27]. Estas bandas são mais estreitas e sua consequência é a diminuição da mobilidade. Neste caso, as distâncias médias de propagação dos portadores até a ocorrência de eventos de espalhamento são da mesma ordem das distâncias típicas entre os sítios de

transporte. Por este motivo, não se considera que a propagação ocorra na forma de bandas, mas sim através de eventuais saltos (*hopping*) entre estas regiões de localização das cargas [26]. Devido a isto, os valores de mobilidade e, portanto, de condutividade elétrica encontrados nesses materiais são menores se comparados a outros tipos de semicondutores [27].

### 2.3.1 Ftalocianinas metálicas

Devido à sua cor azulada, a ftalocianina é um composto orgânico conhecido há muito tempo por sua aplicação como corante. Apesar de não ocorrer na natureza, é um material de fácil síntese, cristalização e sublimação, o que leva à fácil obtenção destes materiais com pureza elevada [28].

As ftalocianinas são moléculas planares, centro simétricas, com quatro subunidades unidas através de átomos de nitrogênio, conforme Fig. 5. Estas moléculas podem acomodar dezenas de metais diferentes em seu centro, formando ftalocianinas metálicas, ou ainda, dois átomos de hidrogênio, sem nenhum metal no centro, caso em que são chamadas de ftalocianina livre de metal, não substituída ou ftalocianina de base livre [28–30].

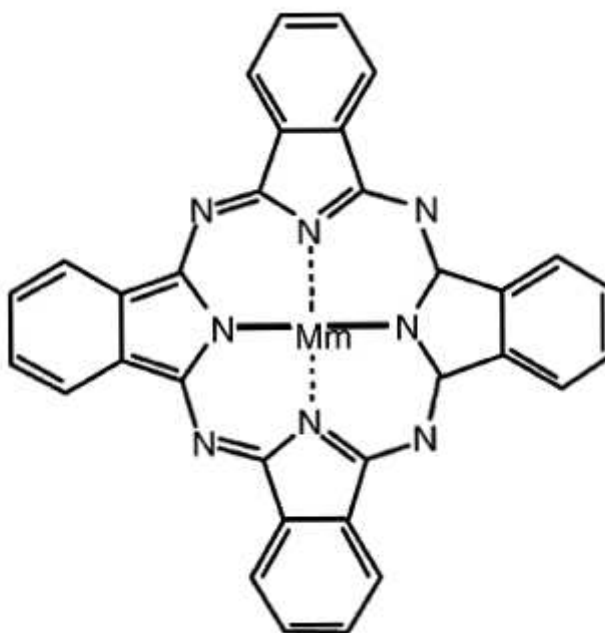


Figura 5 - Molécula de ftalocianina. *Mm* representa o espaço de acomodação do metal em caso de ftalocianina metálica ou dos átomos de hidrogênio em caso de ftalocianina de base livre. Adaptado de [31]

Algumas das variações mais comuns entre as metaloftalocianinas (MPC's) são: CuPc, MnPc, FePc, CoPc e etc. A alteração do centro da ftalocianina pode gerar mudanças nas características físico-químicas da molécula, ou ainda, alterar os níveis de energia dos orbitais moleculares [28,32] .

### 2.3.1.1 Propriedades eletrônicas das ftalocianinas metálicas

As ftalocianinas também têm sido extensivamente estudadas devido às suas propriedades eletrônicas. Sua configuração molecular resulta em uma grande deslocalização de elétrons situados em 18 orbitais tipo  $\pi$ , o que faz com que este material, a depender de sua organização supramolecular, desenvolva propriedades semicondutoras, permitindo seu emprego em sensores, células solares, transistores e dispositivos optoeletrônicos em geral [29,32,33]. Outra característica que o torna ainda mais interessante é sua grande estabilidade térmica e química, já que a



maioria das ftalocianinas sofrem pouca, ou nenhuma degradação, mesmo que submetidas a altas temperaturas, ácidos ou bases fortes [28].

Alguns tipos raros de ftalocianinas metálicas apresentam comportamento condutor de forma intrínseca. É o caso da ftalocianina de lítio (LiPc), com condutividade elétrica de até  $2,0 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ , em contraste com moléculas mais comuns como a ftalocianina de cobre (CuPc) ou mesmo a de base livre ( $\text{H}_2\text{Pc}$ ). Estas últimas apresentam comportamento isolante, com condutividades elétricas na ordem de  $10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$ , devido a uma energia de ativação térmica da ordem de 2 eV [29].

Quando depositadas no substrato por evaporação as ftalocianinas formam filmes amorfos. Apesar disto, tendem a se organizar de forma a sobrepor seus orbitais  $\pi$ , o que faz com que os elétrons fiquem deslocalizados ao longo do eixo destes orbitais, gerando comportamento semicondutor [29]. Neste caso, o oxigênio adsorvido inevitavelmente na preparação dos filmes atua como impureza aceitadora, fazendo com que a maioria das ftalocianinas metálicas apresentem comportamento semicondutor do tipo p, ou seja, com predominância de portadores positivos [30].

As propriedades termoelétricas das ftalocianinas despertam um interesse em particular devido a alguns resultados obtidos para algumas derivações deste material. Os valores de coeficiente de Seebeck para monocristais de ftalocianinas metálicas reportados na literatura se encontram na faixa de 0,6 a  $1,8 \text{ mV K}^{-1}$  [34]. Em modelagem teórica destes monocristais foram encontrados valores de coeficiente de Seebeck variando entre  $1,3 \sim 1,8 \text{ mV K}^{-1}$  a 300 K [35], quando se previu que os cristais de CuPc deveriam apresentar altos valores de mobilidade de cargas juntamente com o elevado coeficiente de Seebeck. Em contrapartida, neste estado o material apresenta baixas concentrações de portadores, fazendo com que a condutividade elétrica seja baixa [36]. Já para filmes amorfos de CoPc foram encontrados valores de  $S$  em torno de  $0,5 \text{ mV K}^{-1}$  para temperaturas entre 300 e 350 K [30], resultados expressivos se comparados a outros tipos de materiais orgânicos, como descrito na próxima seção.

## 2.4 COEFICIENTE DE SEEBECK EM OUTROS MATERIAIS ORGÂNICOS

Para uso prático de um dispositivo termoelétrico é necessário apenas que o material base seja eletrocondutor. Assim, pode-se obter dispositivos termoelétricos à base de qualquer semicondutor orgânico como polímeros condutores, materiais à base de carbono como fulerenos e filmes à base de moléculas pequenas como a ftalocianina [2,37].

Vários estudos sobre propriedades termoelétricas foram conduzidos em dispositivos híbridos e multicamada à base de polímeros condutores como PEDOT:PSS [38,39], P3HT [40,41] e PANi [42,43], apresentando coeficientes de Seebeck da ordem de centenas de microvolts por Kelvin ( $\sim 100 \mu\text{V/K}$ ). Vale ressaltar que, apesar de não apresentarem valores de  $S$  muito elevados, são alguns dos materiais mais promissores em termos de eficiência pela alta condutividade elétrica. É importante salientar que nos trabalhos citados acima as medidas foram feitas com dispositivos horizontais, o que minimiza efeitos da temperatura nas interfaces [22]. Recentemente, estudos feitos com dispositivos verticais à base de SPAN [23] indicaram coeficiente  $S$  mais elevado, da ordem de alguns milivolts por Kelvin.

Para alguns materiais à base de carbono os valores encontrados foram ainda mais elevados, como mostram estudos realizados com filmes finos de  $\text{C}_{60}$  puro, em que se obteve coeficientes  $S$  da ordem de centenas de milivolts por Kelvin [44], também em dispositivos horizontais.

Em dispositivos à base de filmes finos de macromoléculas notou-se a recorrência deste chamado efeito Seebeck gigantesco. Foram testados materiais como sumaneno, pentaceno e outros, com coeficiente de Seebeck variando de alguns milivolts por Kelvin até  $\sim 100 \text{ mV/K}$  [10]. Um efeito termoelétrico proeminente nesses dispositivos já era esperado devido à natureza dos filmes, porém, os valores previstos pela teoria ficam muito abaixo dos encontrados experimentalmente.

Uma forma de se explicar estes resultados seria o efeito de arrasto por fônons (*phonon drag*): em baixas temperaturas pode ocorrer um acoplamento entre o fluxo de vibração da rede e de portadores de carga gerando um efeito de arrasto, que aumenta consideravelmente a mobilidade. Porém este efeito é altamente

dependente da temperatura e sua contribuição para o coeficiente de Seebeck passa a ser negligenciável para os materiais em questão nas temperaturas em que foram realizados os estudos [10,27]. Estes resultados mostram a importância de se investigar as propriedades termoelétricas dos filmes baseados em macromoléculas.

Na tabela abaixo estão os valores de coeficiente de Seebeck para os materiais orgânicos elencados acima:

Tabela - Coeficiente de Seebeck (S) para materiais orgânicos em mV/K.

<b>Camada ativa</b>	<b>S</b>	<b>Ref.</b>
Ftalocianinas	0.5-1.8	[27,31,32]
PEDOT:PSS, P3HT e PANi	~0.1	[35-40]
SPAN*	8	[20]
Cristais moleculares e macromoléculas	100	[10]
Fullerenos	100	[41]

\*- Dispositivos verticais com eletrodos diferentes.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 DISPOSITIVOS TERMOELÉTRICOS BASEADOS EM FTALOCIANINAS METÁLICAS

Os dispositivos preparados para realização deste trabalho seguem a estrutura apresentada na Fig. 6:

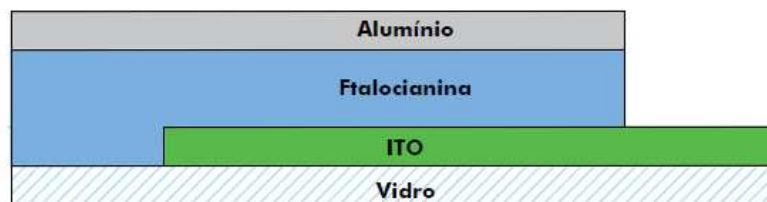


Figura 6 - Seção longitudinal do dispositivo apresentando a estrutura vertical.

Utiliza-se como substrato uma lâmina de vidro revestida de óxido de índio-estanho (ITO), camada que faz o papel de eletrodo inferior. Sobre esta é depositado o filme fino de ftalocianina metálica através da técnica de evaporação térmica ou deposição física de vapor (PVD) [45]. Por fim, o eletrodo superior de alumínio é depositado utilizando-se a mesma técnica de evaporação.

O resultado obtido pode ser observado na Fig. 7 que apresenta 4 dispositivos prontos para a tomada de medidas.

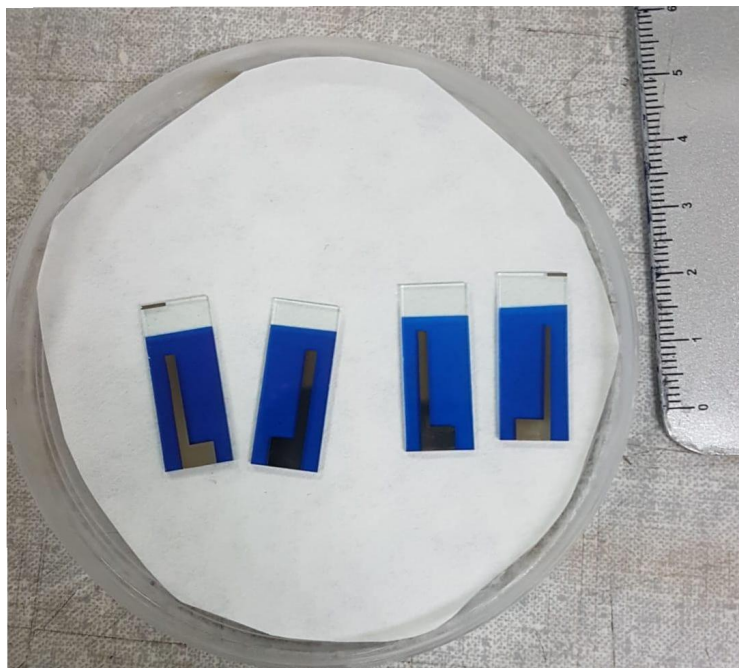


Figura 7 - Dispositivos prontos para a tomada de medidas.

Detalhes específicos de cada componente do dispositivo são discutidos nas seções seguintes.

### 3.1.1 Substrato e eletrodo inferior

O substrato é uma peça de vidro de dimensões 10 x 25 (mm), com uma face já revestida com ITO de espessura em torno de 100 nm, formando uma superfície condutora a ser utilizada como eletrodo inferior.

O ITO é um semicondutor altamente degenerado, o que significa que possui uma alta concentração de portadores de carga e, portanto, apresenta baixa resistência elétrica combinada com a estabilidade de um óxido e a capacidade de trabalhar de forma estável no intervalo de temperatura entre 300 K e 380 K [46]. Estas características o tornam uma excelente opção frente a metais para a função de eletrodo inferior.

Na arquitetura do dispositivo a área do eletrodo superior que recebe a ponteira do multímetro se encontra sobre uma parte do substrato sem a presença de ITO para evitar que a pressão exercida pelo pino rompa a camada ativa e forme um

contato direto entre os dois eletrodos (Fig. 6). Para obter este resultado é necessário fazer a corrosão de parte do revestimento de ITO através de ataque químico, cobrindo a região com uma solução de zinco e aplicando ácido clorídrico (HCl). A área corroída é de 10 x 5 (mm) em uma das extremidades do substrato (Fig. 8).

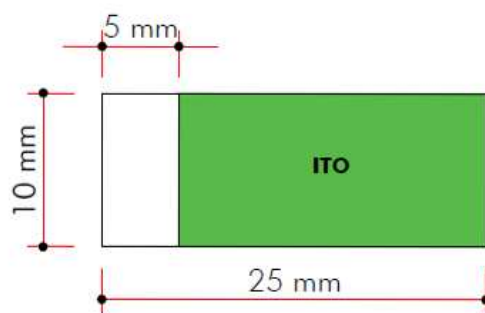


Figura 8 - Área corroída do eletrodo inferior.

Após a corrosão, o substrato com o eletrodo inferior já no formato desejado é preparado para a deposição da camada ativa. Para tanto é feita a limpeza utilizando três solventes: acetona, água deionizada e álcool isopropílico. Mergulham-se os dispositivos em um becker contendo o solvente a ser utilizado e este deve permanecer em banho ultrassônico por 20 minutos. O processo se repete para cada solvente na ordem em que estão elencados acima.

### 3.1.2 Deposição dos filmes finos de ftalocianina metálica

O primeiro passo antes da deposição da camada ativa é secar o substrato com ar comprimido livre de óleo. Com as amostras secas, segue-se para o tratamento UV-Ozônio ( $O_3$ ), onde as amostras ficam por 15 min expostas a luz ultravioleta e mais 15 min isoladas em atmosfera de ozônio, a fim de eliminar

impurezas orgânicas e reduzir a umidade.

As ftalocianinas metálicas são obtidas prontas na forma de pó da empresa *Sigma Aldrich*, sendo então distribuídas em dois cadinhos de tântalo (Ta) contendo 5 mg de material em cada. As amostras são colocadas em uma máscara metálica para preservar uma área na extremidade oposta à corroída onde o eletrodo de ITO ficará exposto, a fim de que se possa posteriormente fazer o contato elétrico.

Deseja-se obter espessuras entre 250 e 300 nm do filme fino. Assim, para a referida massa de material a ser evaporado, observou-se que a distância necessária entre o cadinho e a máscara deve ser de 8 cm. Desta forma são dispostos os materiais na câmara de vácuo da evaporadora (Fig. 9).

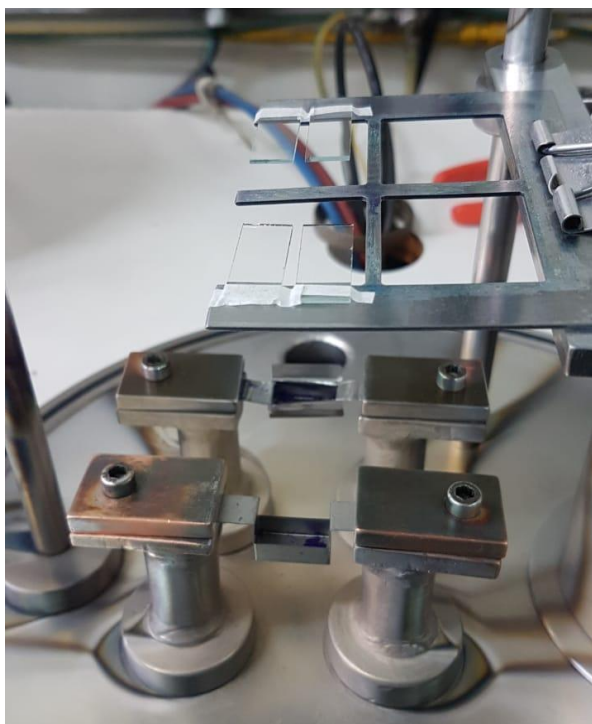


Figura 9 - Disposição dos materiais na câmara de vácuo.

Busca-se manter a taxa de deposição entre 1 e 5 Å/s, acompanhando o processo através de um sensor de quartzo. A evaporação do material contido nos dois cadinhos se faz de forma alternada para reduzir a formação de buracos no filme

fino. O resultado esperado é o apresentado na figura abaixo (Fig. 10):

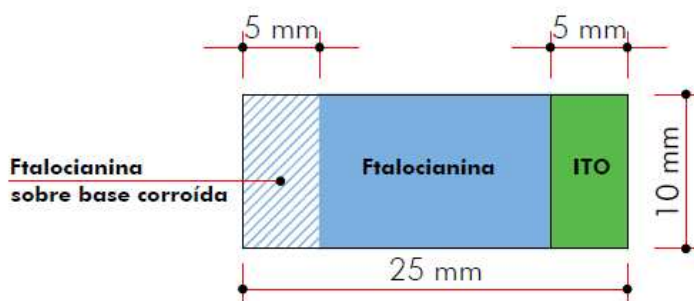


Figura 10 - Resultado esperado da deposição das ftalocianinas.

### 3.1.3 Eletrodo superior

Para o eletrodo superior, o material escolhido foi o alumínio, a fim de reduzir a chance de difusão na camada ativa e consequente formação de um contato direto entre os eletrodos.

As amostras devem ser posicionadas na máscara de forma a obter um eletrodo em formato de “L”, de acordo com a figura a seguir (Fig. 11):

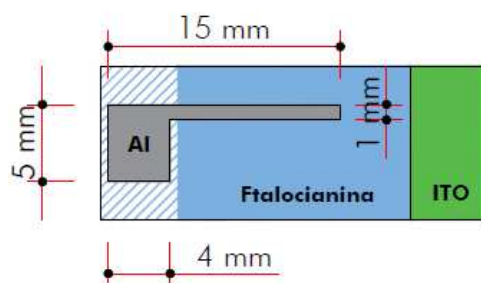


Figura 11 - Eletrodo superior de Al.



Desta forma, obtém-se um eletrodo com área reduzida na parte em que se encontram as três camadas, evitando a penetração em possíveis buracos da camada ativa e ainda assim mantendo uma área considerável de alumínio na parte em que o eletrodo de ITO foi corroído, restando mais espaço para a fácil formação do contato com a ponteira do multímetro.

Utiliza-se aproximadamente 50 mg de alumínio de forma a se obter uma espessura do eletrodo em torno de 80 nm. Para isto, mantém-se a posição da máscara conforme evaporação da ftalocianina, a 8 cm do cadinho. Nesta fase a formação do eletrodo metálico deve ocorrer da forma mais rápida possível, para, mais uma vez, evitar a difusão na camada ativa. Portanto, eleva-se a temperatura de forma rápida para obter taxas de evaporação da ordem de nanômetros por segundo.

Ao término desta etapa, obtém-se o dispositivo finalizado, como apresentado na Fig. 7, pronto para tomada de medidas na forma descrita nas seções seguintes.

## 3.2 MEDIDAS TERMOELÉTRICAS E DE ESPESSURA

### 3.2.1 Medida termoelétrica

Para se caracterizar o comportamento termoelétrico do dispositivo obtido é necessário fazer uma medida da evolução da tensão entre os eletrodos superior e inferior conforme um gradiente de temperatura é aplicado na amostra [47].

O aparato experimental utilizado consiste em um aquecedor via resistência cerâmica, uma peça de cobre sólido para homogeneizar a distribuição de temperatura na base sobre a qual se deposita a amostra, um isolamento em teflon para reduzir as perdas de calor e um ventilador posicionado sobre a amostra para intensificar a diferença de temperatura entre a base e a superfície do dispositivo, como esquematizado na Fig. 12.

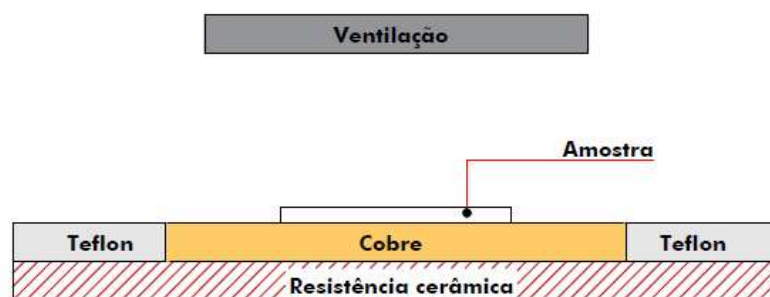


Figura 12 - Aparato de medida termoelétrica

Desta forma, o calor é aplicado de baixo para cima e é dissipado na superfície com auxílio do ventilador, o que faz com que se obtenha um gradiente de temperatura perpendicular ao plano da amostra.

A tomada de medidas depende de quatro contatos, dois para diferença de potencial entre os eletrodos e dois para as temperaturas no topo e na base. Todas as medidas são feitas através de três multímetros digitais (Keysight 34465A) conectados ao computador. Um multímetro conecta-se com os dois eletrodos na função voltímetro para obtenção da diferença de potencial entre o eletrodo de ITO e o de Al e os outros dois fazem as medidas de temperatura utilizando termopares do tipo K (Omega) de 0,025 mm de diâmetro (Fig. 13).

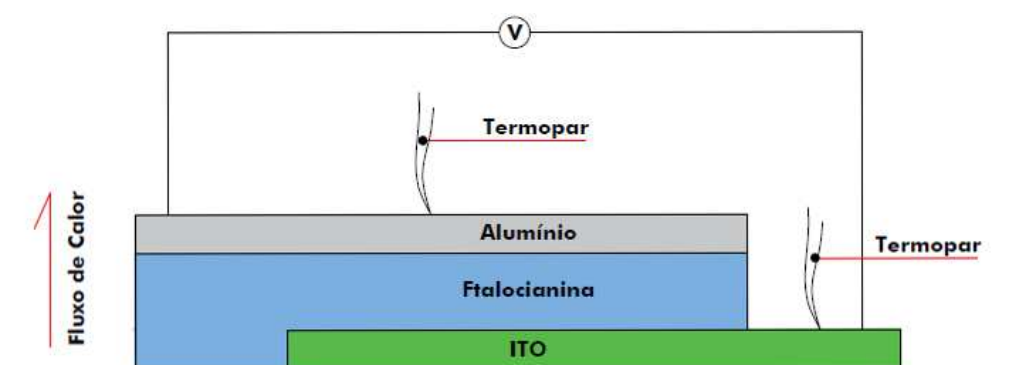


Figura 13 - Contatos para medição

As leituras são, então, exportadas para o computador onde é feita a conversão das medidas de ddp nos termopares, em mV, para temperatura em Kelvin. Esta conversão é feita através de um polinômio de ordem 10 que representa

fielmente a tabela de valores de conversão para termopares do tipo K (Cromel/Alumel) [48]. Ainda são feitas as análises da evolução da ddp com o crescimento do gradiente de temperatura para que se obtenha os coeficientes de Seebeck através da equação (3).

### 3.2.2 Medida de espessura

A determinação da espessura das camadas é feita após toda a coleta de dados termoeletrônicos do dispositivo para evitar que danos causados à amostra possam interferir nos resultados.

Todas as medidas de espessura são feitas através de um perfilômetro do tipo DektakXT (Bruker) com uma sonda de  $2\text{ }\mu\text{m}$ . É feita uma varredura de  $180\text{ }\mu\text{m}$  na borda da camada a ser medida obtendo um perfil no formato apresentado na Fig. 14 a seguir:

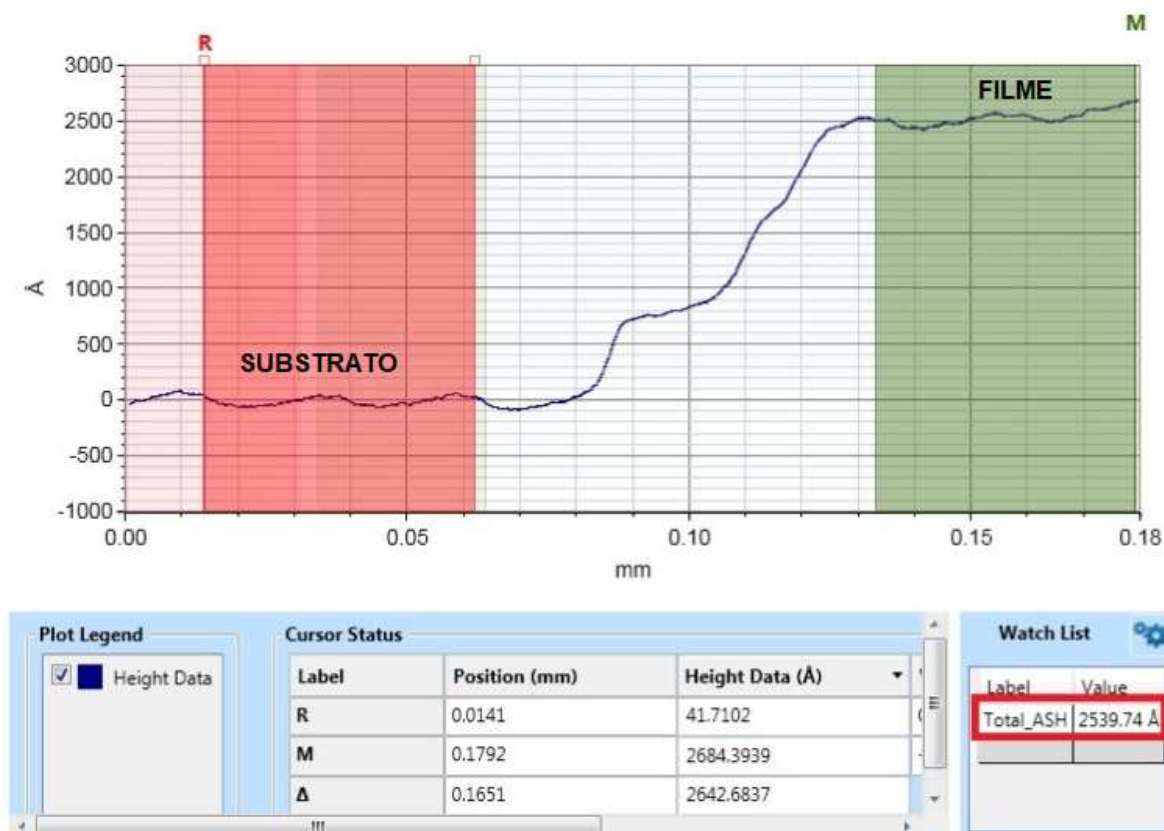


Figura 14 - Exemplo de perfil de espessura das camadas.

Observa-se no perfil apresentado na Fig. 14 que o valor em destaque (retângulo vermelho) apresenta, em angstroms, a diferença entre as médias de altura para as áreas sombreadas em verde (filme) e vermelho (substrato), ou seja, a espessura do filme depositado (no exemplo, aproximadamente 254 nm).

Nos primeiros dispositivos feitos com cada material diferente pode se comparar a medida do perfilômetro com a estimativa gerada pelo sensor de quartzo na evaporação para buscar um valor de densidade do filme fino. Essa informação pode ser útil para calibração do sensor para o material a fim de se monitorar com mais precisão a formação da camada durante a evaporação.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 OBTENÇÃO DE UM DISPOSITIVO FUNCIONAL

A princípio decidiu-se por fazer os primeiros dispositivos à base de ftalocianina de cobre (CuPc) por ser um material já conhecido no grupo de pesquisa [49,50]. Com base nas informações coletadas nos trabalhos prévios fez-se a evaporação da camada ativa utilizando apenas 4,5 mg do material e posicionando o substrato a 16 cm do cadinho, distância utilizada para evaporação de outros metais [15]. O resultado foi filmes com 26 nm de espessura estimada pelo sensor de quartzo, já que na utilização do perfilômetro uma espessura desta ordem não é confiável devido ao ruído nas medidas obtidas do instrumento. Ainda assim, decidiu-se por tomar a medida da diferença de potencial com a variação da temperatura no eletrodo inferior (ITO) para avaliar que tipo de resultado se obteria (Fig. 15). Como as medidas de diferença de temperatura entre os eletrodos são consideravelmente mais difíceis de se fazer, decidiu-se por realizá-las apenas após obtida uma visão mais clara dos dispositivos e dos resultados obtidos.

Para obter uma espessura maior da camada ativa de forma que se tornasse possível tomar uma medida de perfilometria decidiu-se por reduzir a distância entre o cadinho e a amostra, já que é esperado que a espessura decresça com o quadrado dessa distância. Utilizando-se, então, a mesma quantidade de material (4,5 mg) e agora uma distância de 8 cm, foram obtidos filmes com aproximadamente 100 nm de espessura (medidos via perfilometria). Tomadas as medidas de diferença de potencial (ddp) (Fig. 15), percebeu-se que os valores eram muito semelhantes aos obtidos anteriormente.

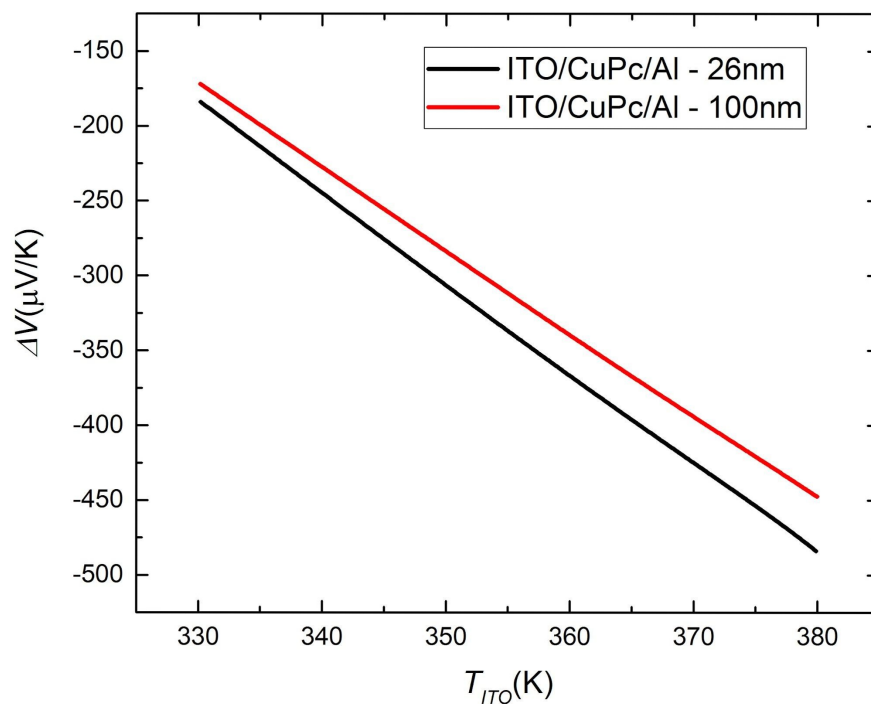


Figura 15 - Gráfico da diferença de potencial com a variação da temperatura no eletrodo inferior dos primeiros dispositivos obtidos.

A fim de se entender melhor a origem destes resultados semelhantes, resolveu-se fazer um novo dispositivo à base do mesmo material, com as mesmas condições de deposição para que se pudesse analisar outras características do filme. Assim, fez-se a microscopia óptica (Fig. 16) e a tomada de medidas de corrente elétrica no dispositivo com aplicação de uma tensão externa (Fig. 17).



Figura 16 - Microscopia óptica de três dispositivos à base de ftalocianina de cobre (CuPc). Imagens ampliadas 20x.

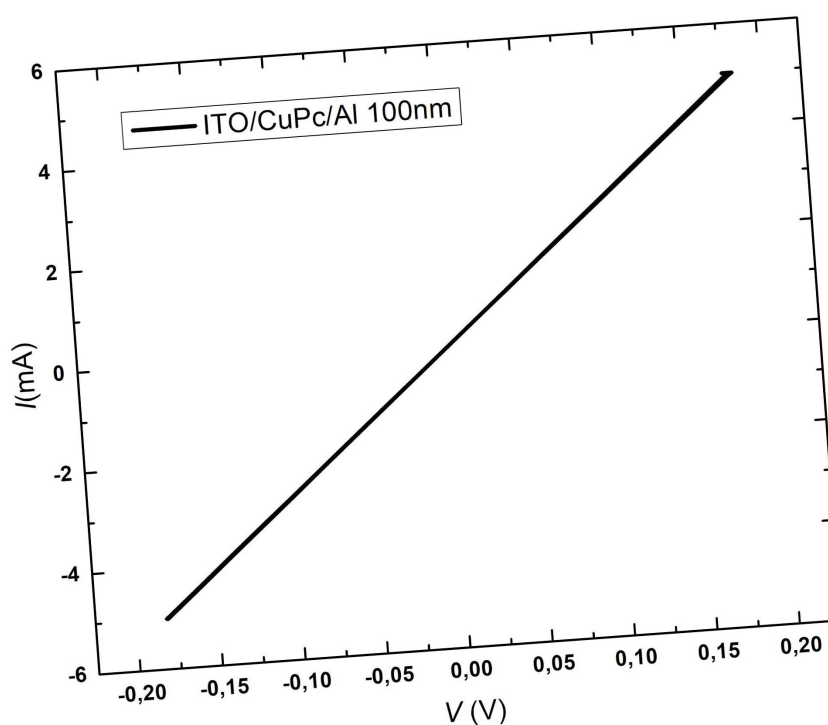


Figura 17 - Medida de corrente ( $I$ ) por tensão aplicada no dispositivo ( $V$ )

Da análise do gráfico de corrente por tensão aplicada no dispositivo percebe-se uma correlação de proporcionalidade linear, comportamento típico de junções ôhmicas [25], diferente do que se espera para uma junção entre condutor e semicondutor.

Paralelo a este trabalho desenvolveu-se no grupo de pesquisa a medida de tensão com variação da temperatura no eletrodo base em dispositivos verticais de ITO e alumínio sem nenhuma camada ativa (Fig. 18).

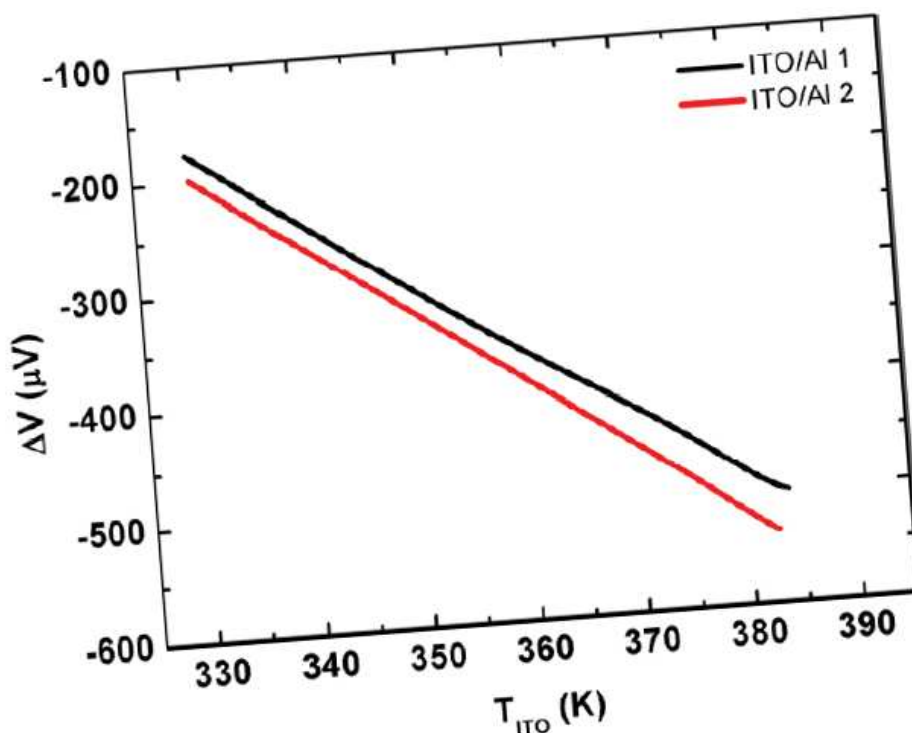


Figura 18 - Duas medidas realizadas em dispositivos de ITO/Al sem camada ativa.

Retirado de [15].

Comparando-se os resultados obtidos nos dispositivos obtidos até o presente momento com o trabalho citado, percebeu-se que a camada ativa não estava exercendo nenhum papel, o que corrobora os resultados obtidos na medida de corrente (Fig. 17). Analisando-se a microscopia dos filmes (Fig. 16) concluiu-se que o elevado número de defeitos e buracos poderia estar criando caminhos diretos entre os dois eletrodos de forma que a medida de tensão tomada nos multímetros não leva em consideração o efeito termoelétrico na camada ativa.

Para atacar este problema resolveu-se aumentar a quantidade de material evaporado e realizar a evaporação em três etapas conforme descrito na seção de métodos, utilizando os dois cadinhos disponíveis na câmara de vácuo da



evaporadora, cada um com 5 mg de material. O resultado deste tipo de evaporação pode ser visto na Fig. 19 onde se nota 2 patamares de formação do filme.

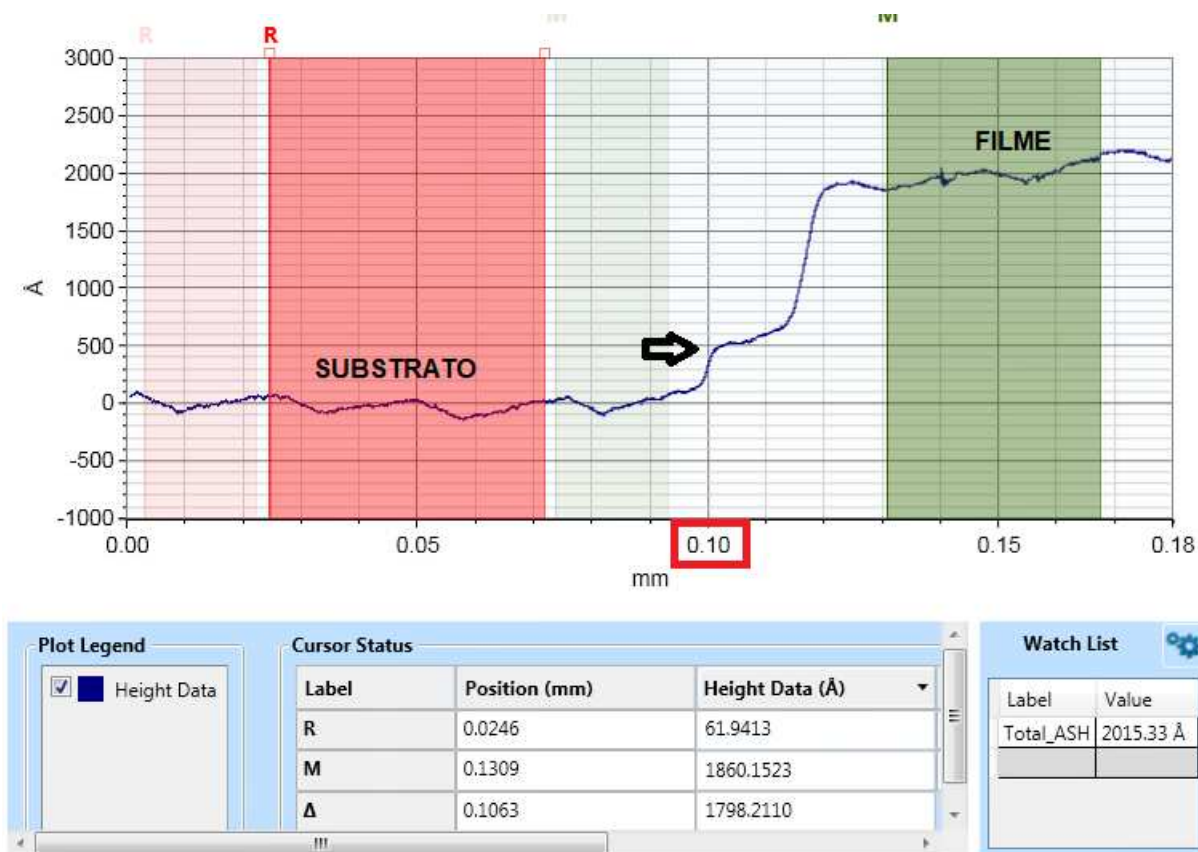


Figura 19 - Perfil da camada de CuPc na evaporação por etapas. Percebe-se a formação de um primeiro patamar menor próximo a 0.1 mm de varredura.

O que se espera obter com isso são duas formações independentes reduzindo a chance de que eventuais defeitos se estendam por toda a camada ativa ligando os dois eletrodos. Aliado a isto, a nova espessura dos filmes garante que a contribuição termoelétrica da camada ativa seja sentida nos multímetros. As novas medidas termoelétricas tomadas nestes dispositivos podem ser vistas na Fig. 20 a seguir:

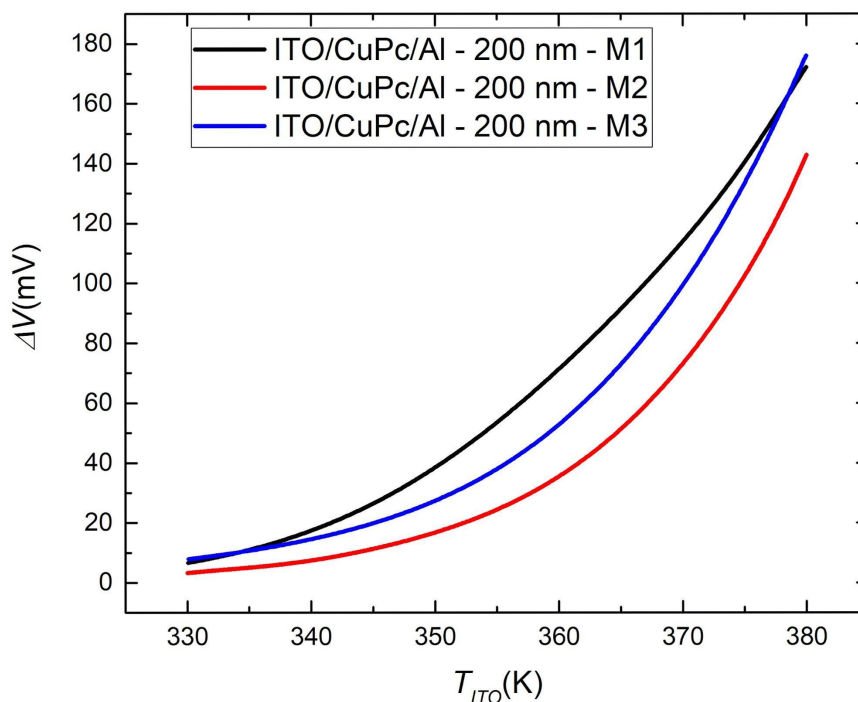


Figura 20 - Três medidas (M1, M2 e M3) de diferença de potencial no dispositivo evaporado por etapas.

O primeiro resultado importante desta etapa é a inversão no sinal da tensão gerada: antes negativa e agora positiva. Por si só isso já aponta para uma contribuição do efeito termoelétrico da camada ativa na medida. O segundo resultado importante está na ordem de grandeza dos valores: antes nas centenas de microvolts e agora nas dezenas de milivolts. Os resultados diferentes para cada medida são esperados e estão ligados a variações intrínsecas do sistema de medidas, ao caráter caótico do fornecimento de calor à amostra e a diferenças na taxa de acúmulo das cargas e este resultado indica um possível coeficiente  $S$  em acordo com os efeitos Seebeck gigantes reportados na literatura, já que se espera uma diferença de temperatura entre os eletrodos da ordem de alguns Kelvin.

## 4.2 DIFERENÇA DE POTENCIAL EM FTALOCIANINAS METÁLICAS

Para avaliar as diferenças de potencial obtidas em outras ftalocianinas metálicas fez-se o mesmo procedimento de preparação de dispositivos, desta vez à base de ftalocianina de cobalto (CoPc). O resultado é um dispositivo com espessura em torno de 250 nm. A medida obtida da evolução da ddp com a temperatura no eletrodo inferior para este dispositivo pode ser analisada na Fig. 21 abaixo:

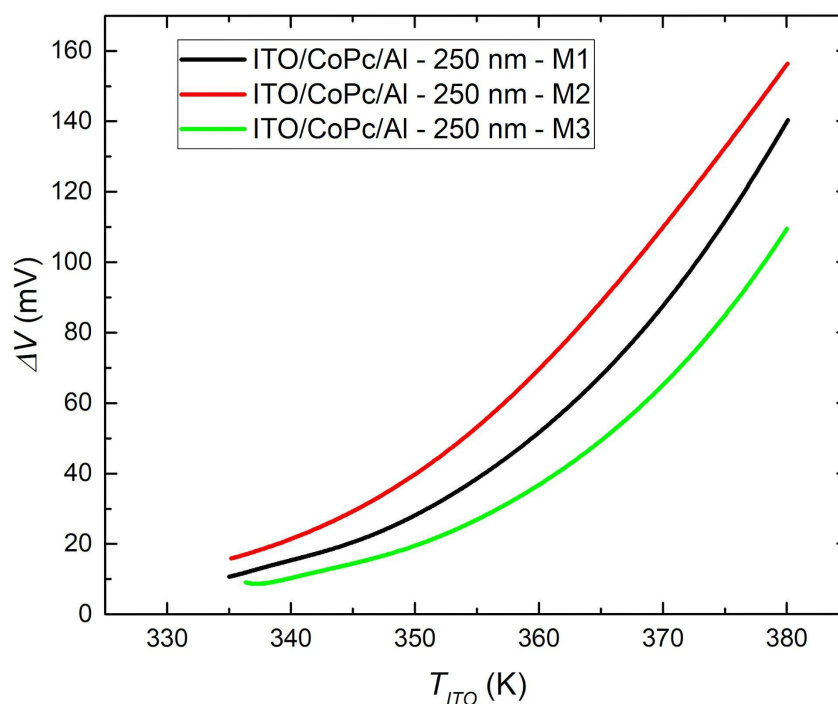


Figura 21 - Evolução da ddp em dispositivo à base de ftalocianina de cobalto (CoPc).

Com este resultado positivo, repetiu-se o experimento com mais duas ftalocianinas metálicas: ftalocianina de níquel (NiPc) e ftalocianina de titânio (TiPc). Foram tomadas três medidas em um dispositivo de cada material e obtidas as curvas médias de forma a poder comparar os resultados na Fig. 22:

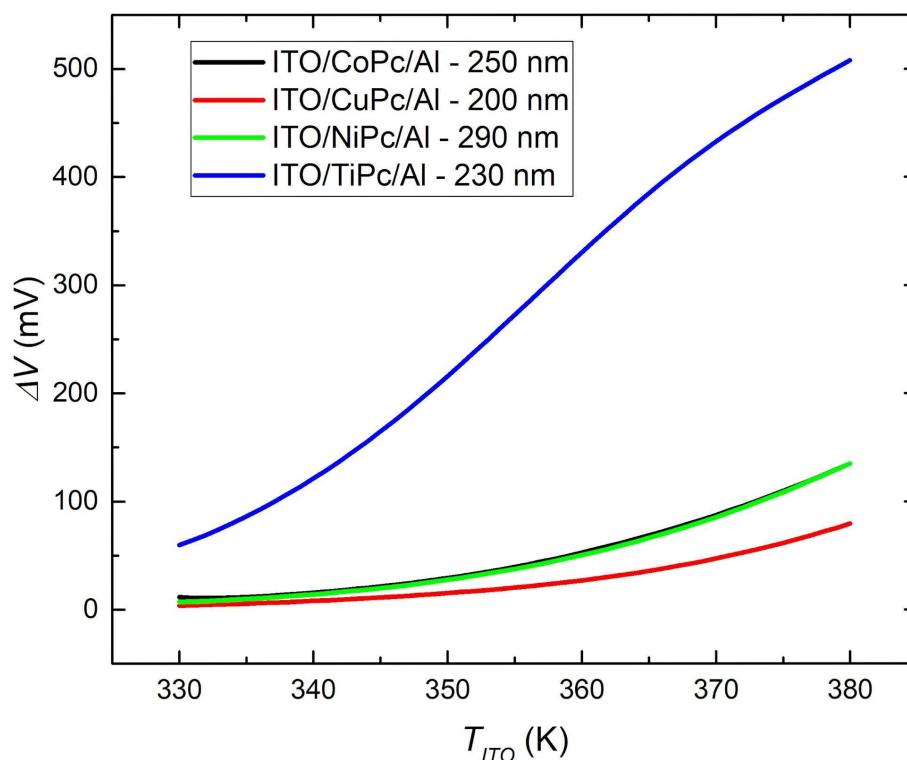


Figura 22 - Média dos valores de ddp para cada tipo de ftalocianina testada.

Os valores obtidos nesta etapa não devem ser tomados como referência de desempenho dos dispositivos pois o número de medidas tomadas não é suficiente para atestar uma tendência de comportamento termoelétrico. O objetivo destas medidas é apenas determinar se foram obtidos dispositivos com resposta termoelétrica para cada material.

#### 4.3 MEDIDAS DE TEMPERATURA

Obtendo dispositivos funcionais para os quatro tipos de ftalocianinas decidiu-se por partir para as medidas de diferença de temperatura entre os terminais para a determinação dos coeficientes de Seebeck dos dispositivos.

A princípio o sistema de medidas compunha-se apenas de uma fonte de calor na base, diferentemente da forma descrita na seção de métodos onde consta uma

ventilação na parte superior do dispositivo (Fig. 12). Neste sistema o resfriamento da parte superior, que depende exclusivamente de trocas com o ambiente, fica sujeito às condições de convecção normais do sistema, o que torna a medida ainda mais irreprodutível. Podemos ver na Fig. 23 resultados de medidas da diferença de temperatura entre os eletrodos superior e inferior de um dispositivo à base de CoPc em relação à temperatura do eletrodo inferior (ITO):

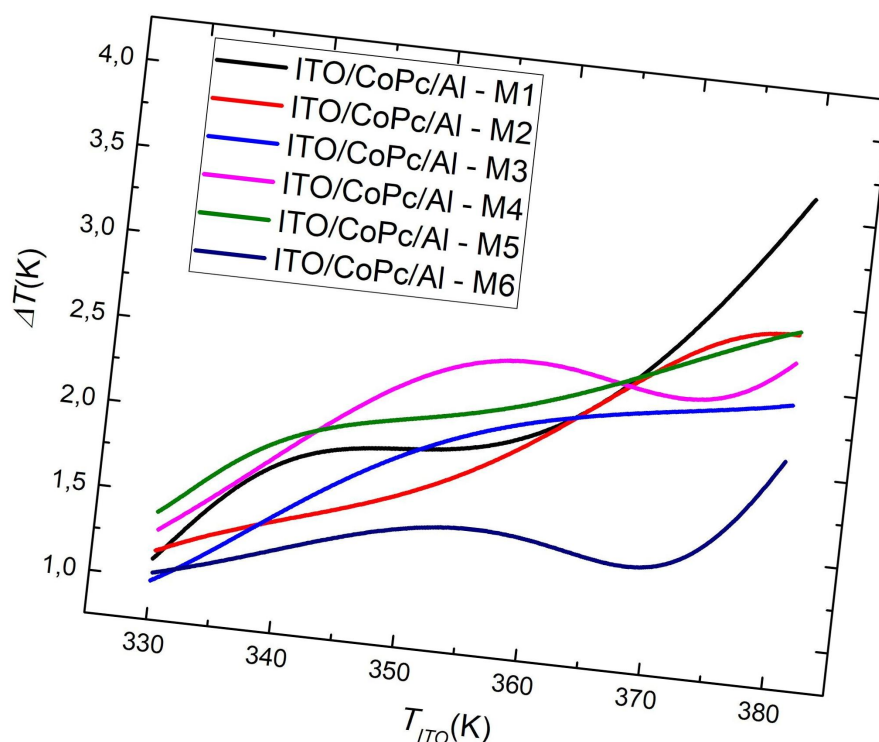


Figura 23 - Medidas da evolução da diferença de temperatura entre os eletrodos de um dispositivo à base de CoPc sem ventilação.

Como esperado existe um aumento na diferença de temperatura conforme o eletrodo inferior é aquecido, já que o transporte de energia térmica no interior do dispositivo não é instantâneo. Porém, a característica de desordem da medida faz com que a precisão seja prejudicada.

É importante salientar que a falta de homogeneidade da temperatura na base faz com que a posição relativa entre os termopares gere um erro intrínseco na medida da ordem de  $\pm 1$  K, muito próximo dos valores de diferença de temperatura

medidos. Outro ponto que se nota é que esse caráter faz com que exista uma diferença significativa entre uma medida e outra, de forma que, ainda que estatisticamente se trabalhe com várias medidas, o desvio padrão com relação à média seja da ordem dos valores obtidos (Fig. 24).

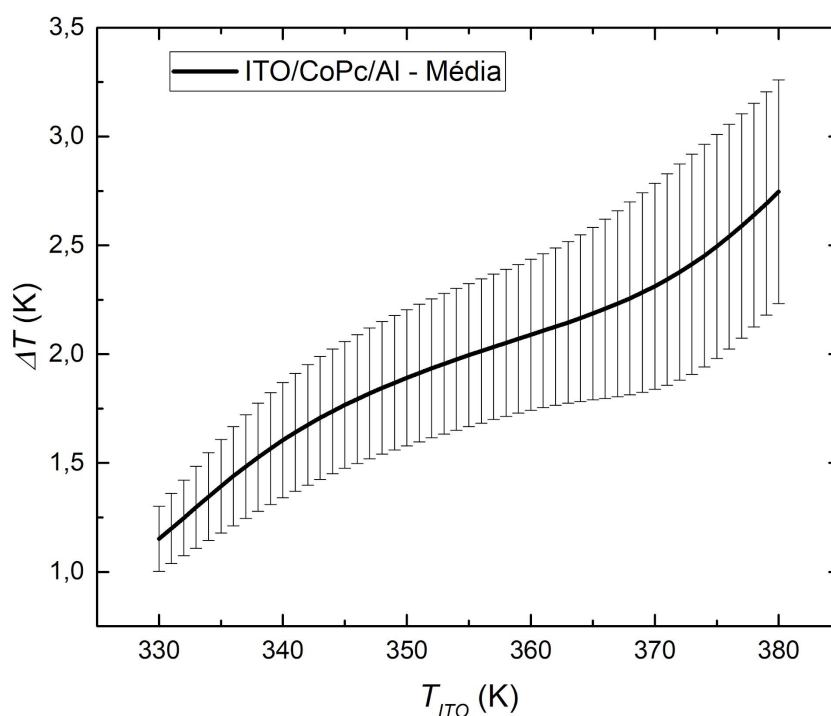


Figura 24 - Média das medidas de diferença de temperatura em um dispositivo à base de CoPc sem o ventilação.

#### 4.4 SOLUÇÃO PROPOSTA PARA O PROBLEMA DA TEMPERATURA E O COEFICIENTE DE SEEBECK DE DISPOSITIVOS À BASE DE MPCs.

##### 4.4.1 Alterações no sistema de medida da temperatura

A fim de minimizar o erro causado pela posição relativa dos termopares decidiu-se por fixar uma única posição de medida na qual o erro relativo fosse o

menor possível, ou seja, para que a diferença de temperatura registrada entre os termopares quando posicionados diretamente sobre a base de aquecimento fosse muito próxima de zero. Para além desta alteração, adicionou-se o sistema de ventilação na parte superior fazendo com que o calor trocado entre a amostra e o ambiente fosse mais rapidamente dispersado das vizinhanças do dispositivo. Para atestar a eficácia destas adaptações adotou-se o uso de uma medida de referência, sem a ventilação, antes da tomada das medidas finais.

O resultado pode ser visto na Fig. 25 a seguir, que representa as medidas de diferenças de temperatura em um dispositivo à base de CoPc. Nela temos uma medida de referência realizada sem a ventilação e três medidas com a ventilação:

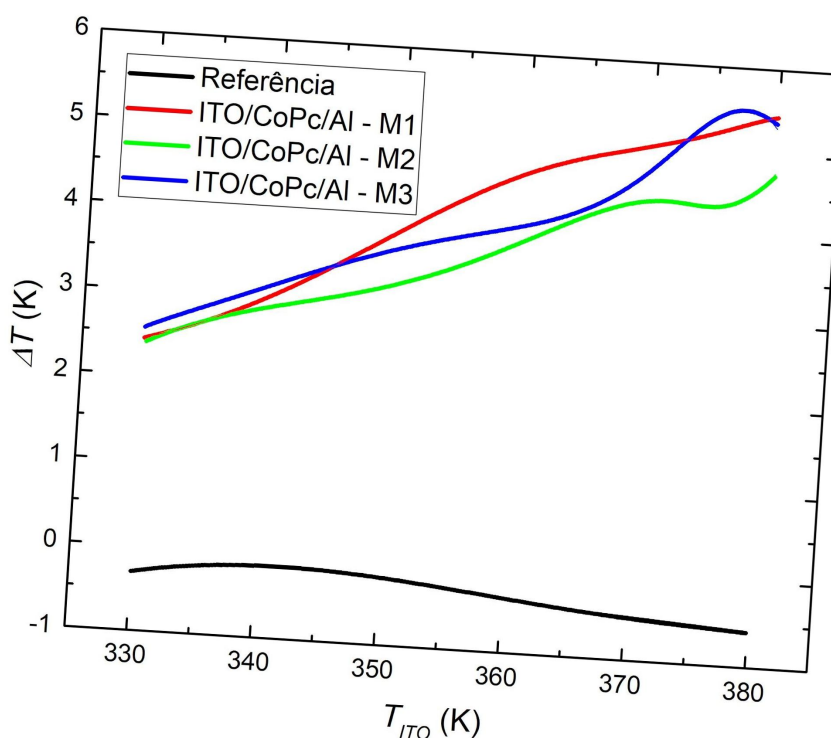


Figura 25 - Medida de diferença de temperatura após alteração do sistema com adição da ventilação.

Em primeiro lugar, a partir da medida de referência observa-se que na posição escolhida para os termopares a diferença de temperatura entre os eletrodos não evolui com a temperatura na base. Outro ponto é a diferença de temperatura muito mais proeminente com a adição da ventilação. Neste caso podemos perceber

que o erro intrínseco relativo à posição dos termopares não é mais da mesma ordem das medidas de diferença de temperatura. Nota-se ainda na Fig. 26 a seguir, que o desvio padrão da média também não é mais da mesma ordem das medidas. Desta forma pode-se atestar que a diferença de temperatura medida nos termopares corresponde, com alguma incerteza, à diferença de temperatura entre as extremidades quente e fria do dispositivo.

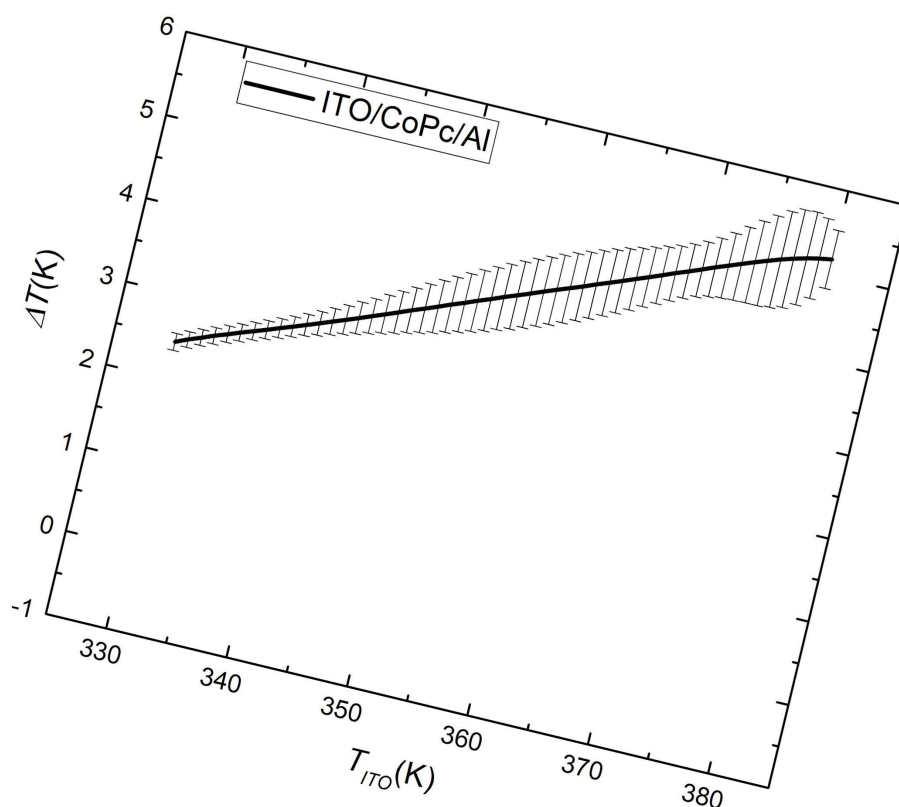


Figura 26 - Média das medidas de diferença de temperatura em uma amostra após a alteração do sistema.

#### 4.4.2 Medidas de diferença de potencial

Paralelamente às novas medidas de temperatura, foram tomadas as medidas de diferença de potencial no mesmo dispositivo. Os resultados se encontram na Fig. 27 abaixo:



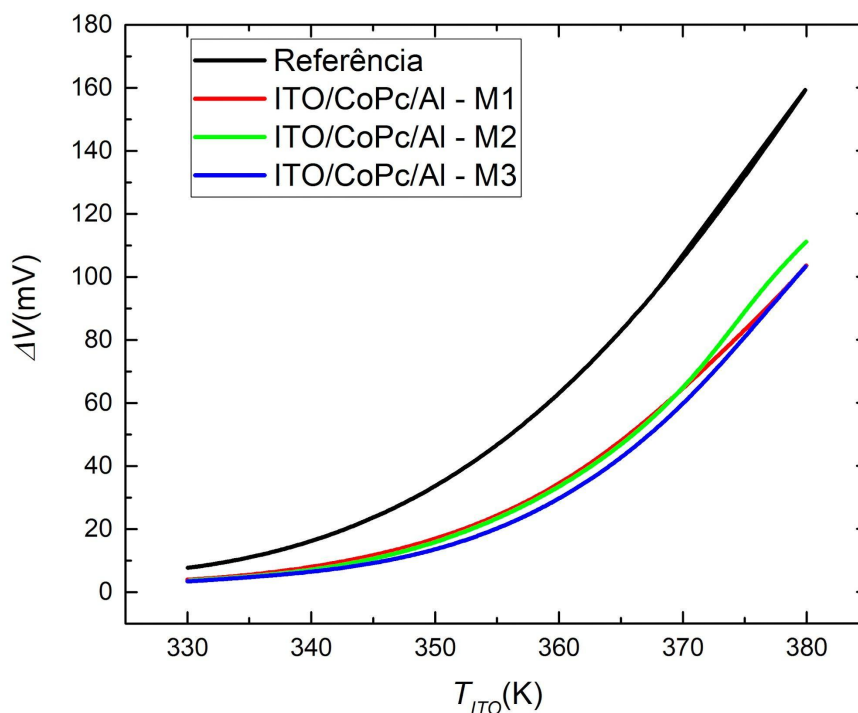


Figura 27 - Medidas de ddp em dispositivo à base de CoPc após as alterações no sistema.

Com base nos resultados de diferença de temperatura e de ddp pode-se concluir que a tensão apresentada na medida de referência é uma tensão gerada por efeitos da elevação da temperatura na amostra [22] e que a tensão gerada por efeito Seebeck, ou seja, pela diferença de temperatura entre os terminais quente e frio do dispositivo, é a diferença proeminente entre as curvas das medidas 1, 2 e 3 e a curva da medida de referência.

Na Fig. 28 a seguir vemos (a) a média das medidas com o sistema de ventilação junto da medida de referência e a seguir (b) a diferença entre as duas curvas:

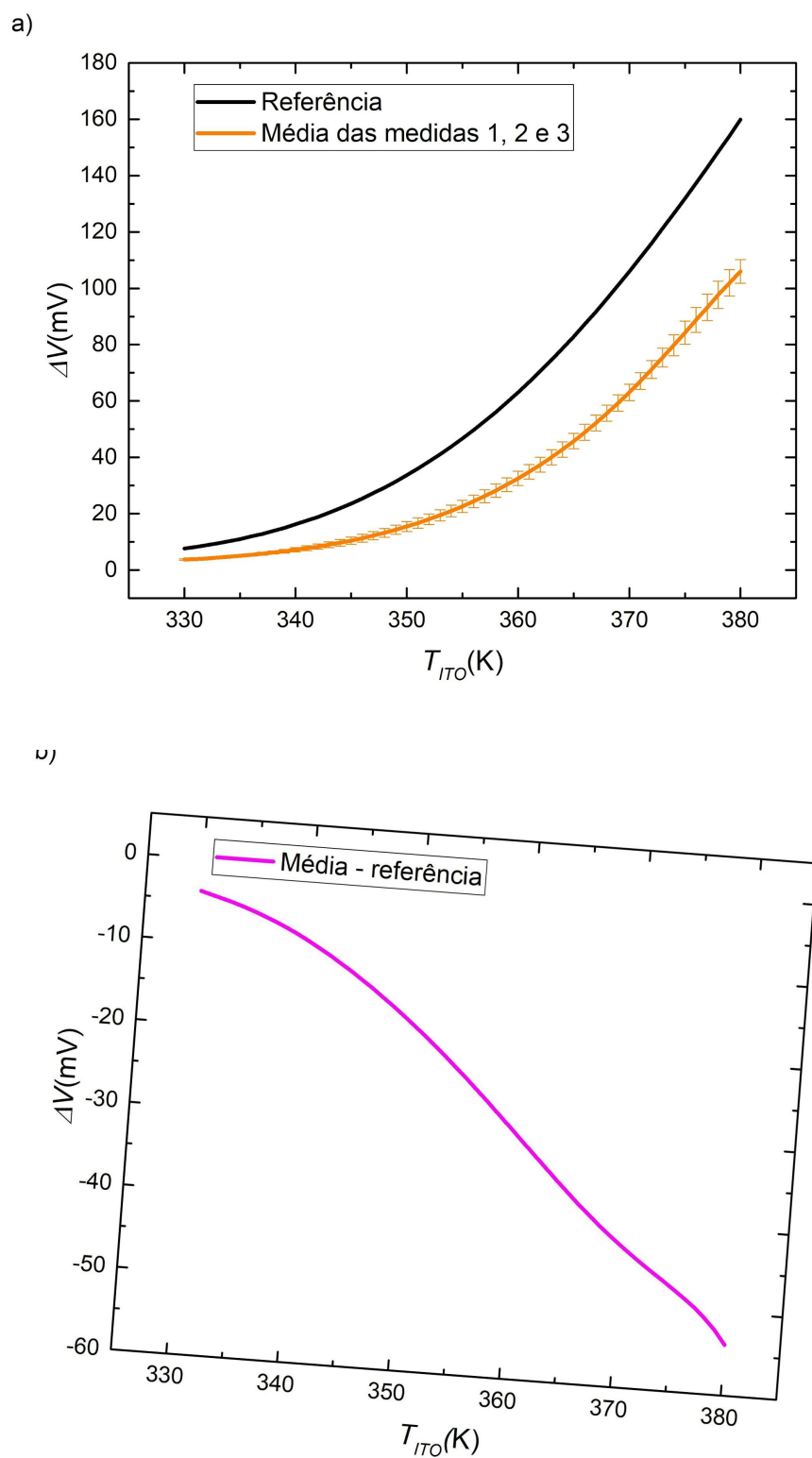
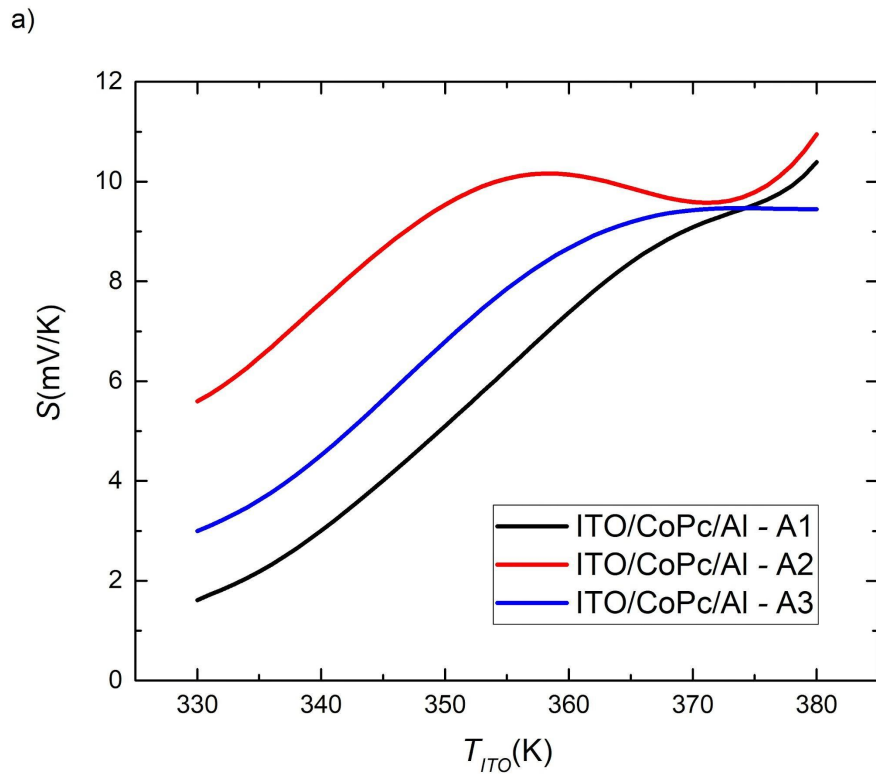


Figura 28 - Medidas em dispositivo à base de CoPc. a) Média das medidas com ventilação e medida de referência e b) Diferença entre a média das medidas e a medida de referência.

Como as medidas 1, 2 e 3 apresentam diferença de temperatura e a referência não, a diferença de tensão gerada entre os dois cenários (Fig. 28, b) é a tensão resultante do campo termoelétrico gerado por efeito Seebeck.

#### 4.4.3 Coeficiente de Seebeck

Para a determinação do coeficiente de Seebeck do dispositivo ITO/CoPc/Al foram medidas três amostras, sendo tomadas três medidas de diferença de temperatura e três medidas de diferença de potencial para cada uma. Em todos os casos foram feitas medidas de referência (sem a ventilação). Para cada amostra foi realizado o mesmo procedimento descrito nas seções de medida de temperatura e de medida de diferença de potencial, gerando-se a curva do coeficiente  $S$  de acordo com a equação (3). Os resultados para os dispositivos em questão podem ser observados na Fig. 29 a seguir:



b)

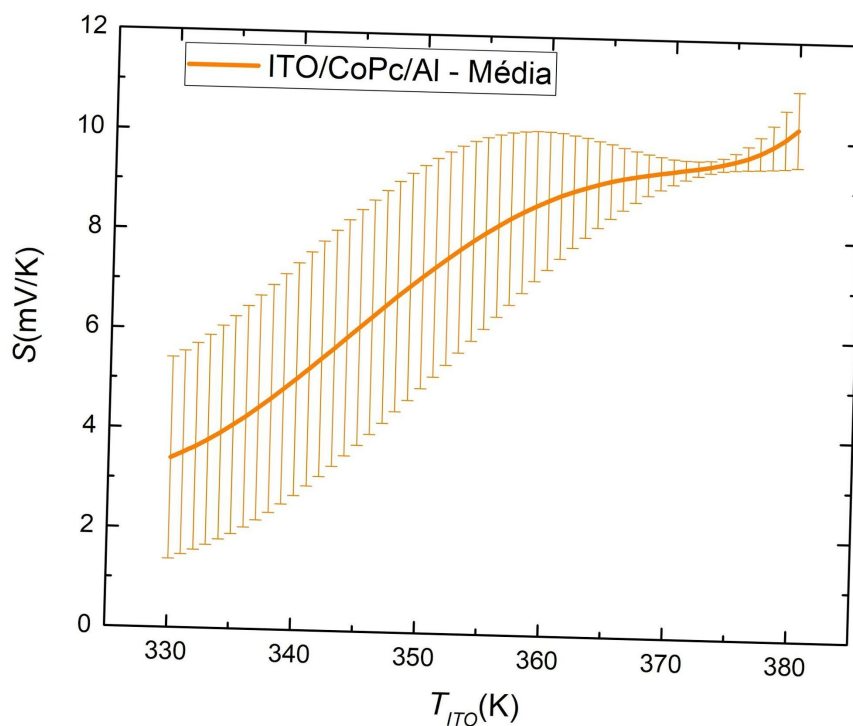


Figura 29 - a) Curvas do coeficiente  $S$  para três amostras (A1, A2 e A3) na configuração ITO/CoPc/Al e b) Média das curvas dos três dispositivos.

Os mesmos procedimentos descritos anteriormente foram repetidos para dispositivos na mesma configuração substituindo a camada ativa pelas demais ftalocianinas objeto deste trabalho. No gráfico da Fig. 30 podemos ver o desempenho dos dispositivos nas quatro configurações diferentes.

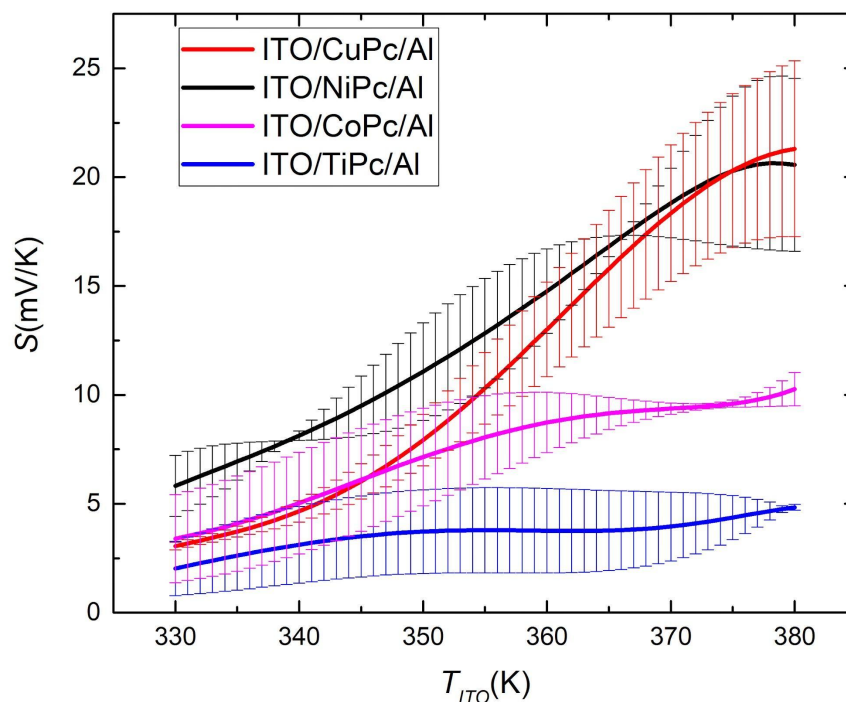


Figura 30 - Coeficiente  $S$  para os dispositivos à base das quatro ftalocianinas metálicas.

Os valores médios de  $S$ , bem como os os intervalos de incerteza para cada camada ativa na temperatura de 380 K, podem ser vistos na tabela a seguir:

Tabela - Coeficiente de Seebeck ( $S$ ) a 380 K em mV/K.

Camada Ativa	$S_{\text{méd}} \pm S_d$
CuPc	$21.3 \pm 4.0$
NiPc	$20.6 \pm 4.0$
CoPc	$10.1 \pm 0.8$
TiPc	$4.8 \pm 0.1$

$S_d$  - Desvio padrão da média.

Os valores reportados anteriormente neste texto para dispositivos à base de CuPc, NiPc e TiOPc encontram-se uma ordem de grandeza abaixo dos medidos neste trabalho. Porém, como já foi discutido, os trabalhos foram feitos em

configurações diferentes e em materiais com morfologias diferentes, o que torna a comparação inapropriada.

No intervalo de temperatura de 300 a 380 K e para dispositivos à base de filmes finos termicamente evaporados, os valores do coeficiente  $S$  da literatura para CuPc estão entre 0,3 e 0,5 mV/K [51]. Para NiPc estão entre 0 e 2 mV/K [52] e nos filmes de CoPc entre 0 e 0,8 mV/K [30]. Não foram encontrados valores de coeficiente de Seebeck para filmes finos evaporados de TiPc na literatura.

Apesar dos números acima serem para dispositivos na mesma morfologia dos estudados neste trabalho, todos foram realizados em arquitetura horizontal e com eletrodos iguais. Em arquitetura vertical e com eletrodos de ITO e alumínio pode-se perceber semelhança com os valores reportados para SPAN [23], conforme já discutido na seção 2.4 deste texto.

#### 4.5 SOBRE O COMPORTAMENTO DO COEFICIENTE $S$

Os valores positivos do coeficiente de Seebeck encontrados estão de acordo com o comportamento tipo p (predominância de portadores positivos) esperado [53]. A medida segue a forma da equação (3), onde o campo elétrico é medido no sentido do terminal quente para o terminal frio. Como a tensão produzida no dispositivo é negativa (Fig. 28 b), tem-se o indicativo de um campo elétrico com sentido do terminal frio para o terminal quente, o que indica acúmulo de portadores positivos na parte fria do dispositivo [23].

Segundo Meyer et al., este comportamento é produzido nas MPCs através da adsorção de oxigênio que age como impureza aceitadora elevando a densidade de portadores positivos no material [54]. Em ftalocianinas sem substituição do ligante, como é o caso das utilizadas nesta pesquisa, esse processo ocorre para todas as variações do átomo metálico que foram testadas [55], ainda que para alguns núcleos de forma mais lenta [56].

A adsorção de oxigênio por algumas ftalocianinas metálicas é uma característica utilizada na catálise de reações de oxirredução, onde algumas variantes como CoPc e FePc já são bem conhecidas [57]. Esta redução ocorre no

íon metálico da ftalocianina [58] e, portanto, depende das propriedades deste núcleo [59], sendo mais proeminentes para alguns metais do que para outros. Pode-se elencar estas interações na seguinte ordem decrescente de intensidade: Fe>Co>Ni>Cu [59,60].

De Lile et al. indicam que a força da interação entre a molécula de O<sub>2</sub> e o núcleo metálico pode ser medida por sua energia de adsorção [61]. Em estudo com a TiPc, os autores apresentam valores para esta energia ainda maiores do que os reportados para as ftalocianinas de ferro e cobalto [57,61].

Meyer et al. afirmam que conforme a temperatura aumenta na amostra tem-se a ocorrência do processo de dessorção do oxigênio, reduzindo a densidade de portadores e elevando o valor de  $S$  [54]. De acordo com as curvas da Fig. 30 nota-se que para baixas temperaturas o desempenho das ftalocianinas é muito semelhante. A partir da temperatura de ~360 K, porém, as curvas começam a se separar para além de seus intervalos de incerteza. Este processo ocorre de acordo com a intensidade da interação entre os núcleos metálicos e a impureza aceitadora (oxigênio). Nos materiais em que a energia de adsorção é mais alta, a perda do oxigênio ocorre de forma mais lenta, o que faz com que materiais como TiPc e CoPc tenham um crescimento menor no coeficiente de Seebeck quando comparados a CuPc e NiPc.

Em relação ao formato das curvas encontradas neste trabalho, pode-se perceber através da Fig. 31 que não seguem o modelo da equação (6), o qual prevê  $S$  diretamente proporcional a  $1/T$ . Este comportamento de crescimento não linear é esperado para semicondutores com baixos níveis de dopagem e é atribuído ao transporte eletrônico na forma de saltos (*hopping*) entre estados localizados de carga [62].

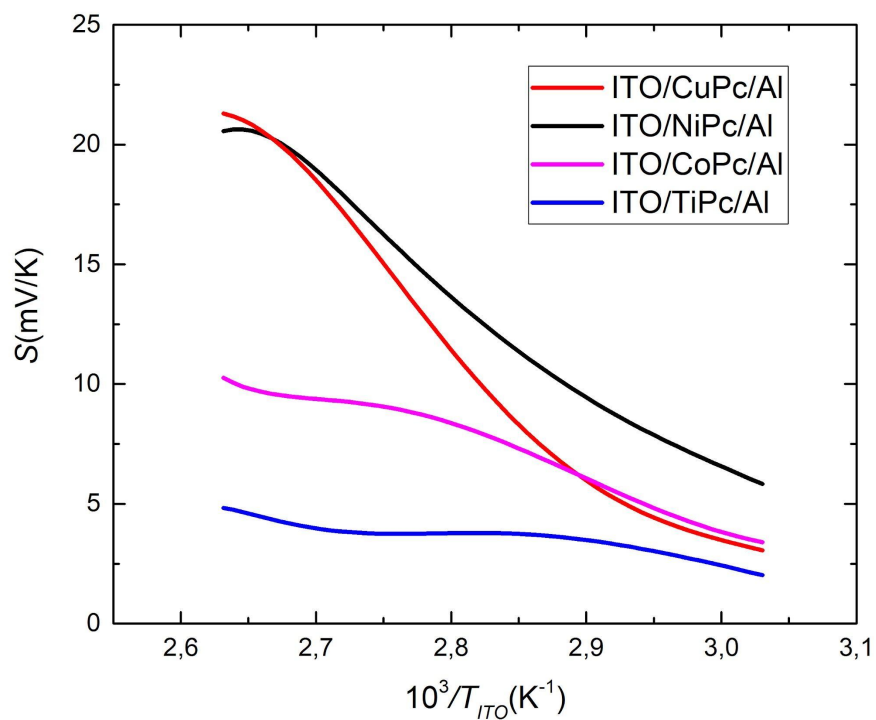


Figura 31 - Evolução do coeficiente de Seebeck das quatro variações do dispositivo com  $10^3/T$ .

No caso das ftalocianinas, deve-se sobrepor o efeito da dessorção de oxigênio e a consequente alteração no nível de Fermi ao modelo adequado ao tipo de transporte para se obter o comportamento correspondente.



## 5. CONCLUSÃO

O foco deste trabalho foi a obtenção de dispositivos termoelétricos em arquitetura vertical à base de quatro ftalocianinas metálicas: NiPc, CuPc, TiPc e CoPc. As investigações experimentais preliminares resultaram em dispositivos com espessura da camada ativa muito pequena, o que posteriormente se verificou ser produto de um contato direto entre os eletrodos da amostra. A solução para obtenção de dispositivos com a devida resposta termoelétrica foi a utilização de uma massa maior de material (10 mg) dividida em dois cadinhos e a subsequente evaporação em etapas alternadas do material contido em cada cadinho.

Na sequência tomou-se as medidas de diferença de temperatura com o sistema de medidas composto apenas de uma fonte de calor na base da amostra. O resultado obtido foram curvas muito distintas e valores de diferença de temperatura muito próximos do erro intrínseco do instrumento. As soluções adotadas foram: a padronização na posição dos termopares e a adição de um sistema de ventilação na parte superior da amostra. Com isso conseguiu-se ao mesmo tempo reduzir o erro intrínseco e elevar a diferença de temperatura gerada na amostra de forma a se obter valores destacados do ruído experimental.

Foram então preparadas três amostras à base de cada um dos quatro materiais e foram tomadas três medidas de diferença de potencial (ddp) e de diferença de temperatura para cada amostra. Os coeficientes de Seebeck foram obtidos através da razão entre a média das curvas de ddp e a média das curvas de diferença de temperatura por dispositivo. Foram então obtidas as curvas médias de coeficiente de Seebeck para cada tipo de material.

Os resultados do coeficiente  $S$  médio a 380K foram: CuPc = 21,3 mV/K; NiPc = 20,6 mV/K; CoPc = 10,1 mV/K; TiPc = 4,8 mV/K. Observou-se que estes valores estão acima dos encontrados na literatura para filmes de mesma morfologia, porém, a comparação direta não é adequada devido às diferenças entre a arquitetura e configuração dos dispositivos deste trabalho e dos demais.

Identificou-se um indicativo de que o comportamento das curvas se deve ao fenômeno de adsorção de oxigênio pelas moléculas de ftalocianina. Particularmente,

o que se observa é que as diferenças de desempenho obtidas entre os materiais estão de acordo com a intensidade da interação entre os núcleos metálicos e as moléculas de O<sub>2</sub>.

## 6. TRABALHOS FUTUROS

Abaixo estão elencados possíveis trabalhos futuros associados ao tema desta pesquisa:

1. Investigação das contribuições dos eletrodos no desempenho termoelétrico de dispositivos à base de ftalocianinas metálicas, através da comparação entre amostras com diferentes configurações.
2. Análise dos efeitos da degradação dos componentes do dispositivo na resposta termoelétrica.
3. Alteração do sistema de medidas de forma a se obter medidas a diferenças de temperatura constantes para determinação precisa do coeficiente  $S$  a uma dada temperatura.
4. Obtenção dos coeficientes de transporte elétrico e térmico dos dispositivos trabalhados neste projeto para estimativa dos valores de fator de potência e figura de mérito adimensional.
5. Estudo da evolução do coeficiente de Seebeck com a variação da espessura da camada ativa dos dispositivos.
6. Investigação do desempenho termoelétrico em dispositivos multicamada com base em ftalocianinas metálicas.
7. Modelagem teórica da alteração no nível de Fermi com a dessorção de oxigênio nas ftalocianinas metálicas.

## 7. BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Hao, X. Sun, Q. Feng, A novel ensemble approach for the forecasting of energy demand based on the artificial bee colony algorithm, *Energies*. 13 (2020) 550. <https://doi.org/10.3390/en13030550>.
- [2] N. Toshima, Recent progress of organic and hybrid thermoelectric materials, *Synth. Met.* 225 (2017) 3–21. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.12.017>.
- [3] D. Pottmaier, C.R. Melo, M.N. Sartor, S. Kuester, T.M. Amadio, C.A.H. Fernandes, D. Marinha, O.E. Alarcon, The Brazilian energy matrix: From a materials science and engineering perspective, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 19 (2013) 678–691. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.11.063>.
- [4] M.G. Pereira, C.F. Camacho, M.A.V. Freitas, N.F. da Silva, The renewable energy market in Brazil: Current status and potential, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 16 (2012) 3786–3802. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.03.024>.
- [5] M. Hamid Elsheikh, D.A. Shnawah, M.F.M. Sabri, S.B.M. Said, M. Haji Hassan, M.B. Ali Bashir, M. Mohamad, A review on thermoelectric renewable energy: Principle parameters that affect their performance, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 30 (2014) 337–355. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.10.027>.
- [6] S.B. Riffat, X. Ma, Thermoelectrics: a review of present and potential applications, *Appl. Therm. Eng.* 23 (2003) 913–935. [https://doi.org/10.1016/S1359-4311\(03\)00012-7](https://doi.org/10.1016/S1359-4311(03)00012-7).
- [7] C.S. Kim, H.M. Yang, J. Lee, G.S. Lee, H. Choi, Y.J. Kim, S.H. Lim, S.H. Cho, B.J. Cho, Self-Powered Wearable Electrocardiography Using a Wearable Thermoelectric Power Generator, *ACS Energy Lett.* 3 (2018) 501–507. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b01237>.
- [8] Y. Yang, Z.-H. Lin, T. Hou, F. Zhang, Z.L. Wang, Nanowire-composite based flexible thermoelectric nanogenerators and self-powered temperature sensors, *Nano Res.* 5 (2012) 888–895. <https://doi.org/10.1007/s12274-012-0272-8>.
- [9] K. Gordiz, A.K. Menon, S.K. Yee, Interconnect patterns for printed organic thermoelectric devices with large fill factors, *J. Appl. Phys.* 122 (2017) 124507. <https://doi.org/10.1063/1.4989589>.
- [10] H. Kojima, R. Abe, F. Fujiwara, M. Nakagawa, K. Takahashi, D. Kuzuhara, H. Yamada, Y. Yakiyama, H. Sakurai, T. Yamamoto, H. Yakushiji, M. Ikeda, M. Nakamura, Universality of the giant Seebeck effect in organic small molecules, *Mater. Chem. Front.* 2 (2018) 1276–1283. <https://doi.org/10.1039/C7QM00596B>.

- [11] S.H. Simon, *The Oxford Solid State Basics*, 1st ed., Oxford University Press, 2013. p. 23-24.
- [12] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, 1st ed., Cengage Learning, New York, 1976. p. 24-25 , 244-245.
- [13] X.F. Zheng, C.X. Liu, Y.Y. Yan, Q. Wang, A review of thermoelectrics research – Recent developments and potentials for sustainable and renewable energy applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 32 (2014) 486–503. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.12.053>.
- [14] D.M. Rowe, ed., *Thermoelectrics handbook: macro to nano*, CRC Press, 2018. <https://doi.org/10.1201/9781420038903>.
- [15] M.H. Penteado, *Dispositivos Termoelétricos Orgânicos Baseados Em Filmes Finos De Polianilina Sulfonada*, Master thesis, UFPR, 2019.
- [16] G.J. Snyder, E.S. Toberer, Complex thermoelectric materials., *Nat. Mater.* 7 (2008) 105–114. <https://doi.org/10.1038/nmat2090>.
- [17] H.J. Goldsmid, *Introduction to Thermoelectricity*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2016.17 - p. 25-37, 45. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-49256-7>.
- [18] Kittel, C, *Introduction to solid state physics*. Fifth edition, (1976). p. 156-157.
- [19] S.M. Pourkiaei, M.H. Ahmadi, M. Sadeghzadeh, S. Moosavi, F. Pourfayaz, L. Chen, M.A. Pour Yazdi, R. Kumar, Thermoelectric cooler and thermoelectric generator devices: A review of present and potential applications, modeling and materials, *Energy*. 186 (2019) 115849. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.07.179>.
- [20] X. Shi, J. Sun, Dependence of seebeck coefficient on the density of states in organic semiconductors, *IEEE Electron Device Lett.* 38 (2017) 1728–1731. <https://doi.org/10.1109/LED.2017.2765458>.
- [21] W. Lee, M. Song, S. Park, S. Nam, J. Seo, H. Kim, Y. Kim, Acidity-Controlled Conducting Polymer Films for Organic Thermoelectric Devices with Horizontal and Vertical Architectures., *Sci. Rep.* 6 (2016) 33795. <https://doi.org/10.1038/srep33795>.
- [22] Q. Liu, D. Hu, H. Wang, M. Stanford, H. Wang, B. Hu, Surface polarization enhanced Seebeck effects in vertical multi-layer metal–polymer–metal thin-film devices, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 22201–22206. <https://doi.org/10.1039/C4CP03603D>.
- [23] M.H. Penteado, I. Cruz-Cruz, I.A. Hümmelgen, Giant Seebeck coefficient in thin sulfonated polyaniline film based devices, *Org. Electron.* 67 (2019) 153–158. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.01.007>.

- [24] M.F. Ahmed, K.F. Seidel, C.F.N. Marchiori, R.M.Q. Mello, M. Koehler, I.A. Hümmelgen, Hybrid vertical transistor based on controlled lateral channel overflow, *J. Appl. Phys.* 112 (2012) 074509. <https://doi.org/10.1063/1.4757959>.
- [25] S.M. Sze, K.K. Ng, *Physics of semiconductor devices*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2006. <https://doi.org/10.1002/0470068329>.
- [26] A. Köhler, H. Bässler, *Electronic processes in organic semiconductors: an introduction*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2015. p. 1-28, 171-175, 213-217. <https://doi.org/10.1002/9783527685172>.
- [27] W. Brütting, ed., *Physics of organic semiconductors*, Wiley, 2005. 27 - p. 1-9, 50-58. <https://doi.org/10.1002/3527606637>.
- [28] G. Guillaud, J. Simon, J.P. Germain, Metallophthalocyanines, *Coord. Chem. Rev.* 178–180 (1998) 1433–1484. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00177-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00177-5).
- [29] C.G. Claessens, U. Hahn, T. Torres, Phthalocyanines: from outstanding electronic properties to emerging applications., *Chem. Rec.* 8 (2008) 75–97. <https://doi.org/10.1002/tcr.20139>.
- [30] H.S. Soliman, A.M.A. El-Barry, N.M. Khosifan, M.M. El Nahass, Structural and electrical properties of thermally evaporated cobalt phthalocyanine (CoPc) thin films, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 37 (2007) 1–9. <https://doi.org/10.1051/epjap:2006135>.
- [31] R. Seoudi, G.S. El-Bahy, Z.A. El Sayed, FTIR, TGA and DC electrical conductivity studies of phthalocyanine and its complexes, *J. Mol. Struct.* 753 (2005) 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.06.003>.
- [32] M.M. Fadlallah, U. Eckern, A.H. Romero, U. Schwingenschlögl, Electronic transport properties of (fluorinated) metal phthalocyanine, *New J. Phys.* 18 (2015) 013003. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/18/1/013003>.
- [33] J. E. S. Kim, E. Lim, K. Lee, D. Cha, B. Friedman, Effects of substrate temperature on copper(II) phthalocyanine thin films, *Appl. Surf. Sci.* 205 (2003) 274–279. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)01115-7](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)01115-7).
- [34] C. Hamann, I. Storbeck, Die elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften von Phthalocyaninen, *Naturwissenschaften.* 50 (1963) 327–327. <https://doi.org/10.1007/BF00645931>.
- [35] D. Wang, W. Shi, J. Chen, J. Xi, Z. Shuai, Modeling thermoelectric transport in organic materials., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 16505–16520. <https://doi.org/10.1039/c2cp42710a>.
- [36] Y. Chen, S. Qu, W. Shi, Q. Yao, L. Chen, Enhanced thermoelectric properties of

copper phthalocyanine/single-walled carbon nanotubes hybrids, *Carbon N Y.* 159 (2020) 471–477. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.12.066>.

- [37] J.L. Petersen, C.S. Schramm, D.R. Stojakovic, B.M. Hoffman, T.J. Marks, A new class of highly conductive molecular solids: the partially oxidized phthalocyanines, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 286–288. <https://doi.org/10.1021/ja00443a070>.
- [38] S. Liu, H. Li, C. He, Simultaneous enhancement of electrical conductivity and seebeck coefficient in organic thermoelectric SWNT/PEDOT:PSS nanocomposites, *Carbon N Y.* 149 (2019) 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.04.007>.
- [39] O. Bubnova, Z.U. Khan, H. Wang, S. Braun, D.R. Evans, M. Fabretto, P. Hojati-Talemi, D. Dagnelund, J.-B. Arlin, Y.H. Geerts, S. Desbief, D.W. Breiby, J.W. Andreasen, R. Lazzaroni, W.M. Chen, I. Zozoulenko, M. Fahlman, P.J. Murphy, M. Berggren, X. Crispin, Semi-metallic polymers., *Nat. Mater.* 13 (2014) 190–194. <https://doi.org/10.1038/nmat3824>.
- [40] J. Hynynen, D. Kiefer, C. Müller, Influence of crystallinity on the thermoelectric power factor of P3HT vapour-doped with F4TCNQ, *RSC Adv.* 8 (2018) 1593–1599. <https://doi.org/10.1039/C7RA11912G>.
- [41] S. Qu, Q. Yao, L. Wang, Z. Chen, K. Xu, H. Zeng, W. Shi, T. Zhang, C. Uher, L. Chen, Highly anisotropic P3HT films with enhanced thermoelectric performance via organic small molecule epitaxy, *NPG Asia Mater.* 8 (2016) e292. <https://doi.org/10.1038/am.2016.97>.
- [42] Q. Yao, Q. Wang, L. Wang, Y. Wang, J. Sun, H. Zeng, Z. Jin, X. Huang, L. Chen, The synergic regulation of conductivity and Seebeck coefficient in pure polyaniline by chemically changing the ordered degree of molecular chains, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 2634–2640. <https://doi.org/10.1039/C3TA14008C>.
- [43] Q. Yao, Q. Wang, L. Wang, L. Chen, Abnormally enhanced thermoelectric transport properties of SWNT/PANI hybrid films by the strengthened PANI molecular ordering, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 3801–3807. <https://doi.org/10.1039/C4EE01905A>.
- [44] H. Kojima, R. Abe, M. Ito, Y. Tomatsu, F. Fujiwara, R. Matsubara, N. Yoshimoto, M. Nakamura, Giant Seebeck effect in pure fullerene thin films, *Appl. Phys. Express.* 8 (2015) 121301. <https://doi.org/10.7567/APEX.8.121301>.
- [45] J. Koskinen, Cathodic-Arc and Thermal-Evaporation Deposition, in: *Comprehensive Materials Processing*, Elsevier, 2014: pp. 3–55. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.00409-X>.
- [46] H. Kim, C.M. Gilmore, A. Piqué, J.S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z.H. Kafafi, D.B. Chrisey, Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices, *J. Appl. Phys.* 86

(1999) 6451–6461. <https://doi.org/10.1063/1.371708>.

- [47] J. Kublitski, A.C.B. Tavares, J.P.M. Serbena, Y. Liu, B. Hu, I.A. Hümmelgen, Electrode material dependent p- or n-like thermoelectric behavior of single electrochemically synthesized poly(2,2'-bithiophene) layer—application to thin film thermoelectric generator, *J. Solid State Electrochem.* 20 (2016) 2191–2196. <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3223-6>.
- [48] G.W. Burns, M.G. Scroger, G.F. Strouse, M.C. Croarkin, W.F. Guthrie, Temperature-electromotive force reference functions and tables for the letter-designated thermocouple types based on the ITS-90, 0 ed., National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 1993. <https://doi.org/10.6028/NIST.MONO.175>.
- [49] D. Jastrombek, A.C.B. Tavares, M.S. Meruvia, M. Koehler, I.A. Hümmelgen, Improved charge carrier mobility in copper phthalocyanine based field effect transistors by insertion of a thin poorly conducting layer as gate insulator extension, *Phys. Stat. Sol. (a)*. 212 (2015) 2759–2765. <https://doi.org/10.1002/pssa.201532278>.
- [50] D. Jastrombek, A. Nawaz, M. Koehler, M.S. Meruvia, I.A. Hümmelgen, Modification of the charge transport properties of the copper phthalocyanine/poly(vinyl alcohol) interface using cationic or anionic surfactant for field-effect transistor performance enhancement, *J. Phys. D Appl. Phys.* 48 (2015) 335104. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/33/335104>.
- [51] Ghamdi, S. Arabia, K. Abdul, Structural and Transport Properties of Copper Phthalocyanine (CuPc) Thin Films., *Egypt. J. Sol* 25 (2), 307-321 (2002).
- [52] M.M. El-Nahass, K.F. Abd-El-Rahman, A.A.M. Farag, A.A.A. Darwish, Structural and transport properties of thermally evaporated nickel phthalocyanine thin films, *Phys. Scr.* 73 (2006) 40–47. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/73/1/006>.
- [53] N. Aimai, R.D. Gould, A.M. Saleh, Space-charge-limited conductivity in evaporated  $\alpha$ -form metal-free phthalocyanine thin films, *Vacuum.* 50 (1998) 53–56. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(98\)00014-1](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(98)00014-1).
- [54] J.P. Meyer, D. Schlettwein, D. Wöhrle, N.I. Jaeger, Charge transport in thin films of molecular semiconductors as investigated by measurements of thermoelectric power and electrical conductivity, *Thin Solid Films.* 258 (1995) 317–324. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)06369-9](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)06369-9).
- [55] D. Schlettwein, D. Woehrle, E. Karmann, U. Melville, Conduction type of substituted tetraazaporphyrins and perylene tetracarboxylic acid diimides as detected by thermoelectric power measurements, *Chem. Mater.* 6 (1994) 3–6. <https://doi.org/10.1021/cm00037a001>.
- [56] D. Schlettwein, J.P. Meyer, N.I. Jaeger, Influence of Mn as a redox-active central metal on the electrical conduction behaviour of phthalocyanine thin films, *J.*



Porphyrins Phthalocyanines. 04 (2000) 23–30.  
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1409\(200001/02\)4:1<23::AID-JPP181>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1409(200001/02)4:1<23::AID-JPP181>3.0.CO;2-6).

- [57] X. Chen, M. Li, Z. Yu, Q. Ke, A comparative DFT study of oxygen reduction reaction on mononuclear and binuclear cobalt and iron phthalocyanines, *Russ. J. Phys. Chem.* 90 (2016) 2413–2417. <https://doi.org/10.1134/S0036024416120323>.
- [58] S. Sun, N. Jiang, D. Xia, Density functional theory study of the oxygen reduction reaction on metalloporphyrins and metallophthalocyanines, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 9511–9517. <https://doi.org/10.1021/jp101036j>.
- [59] Y. Feng, N. Alonso-Vante, Nonprecious metal catalysts for the molecular oxygen-reduction reaction, *Phys. Status Solidi B* 245 (2008) 1792–1806. <https://doi.org/10.1002/pssb.200879537>.
- [60] K. Wiesener, D. Ohms, V. Neumann, R. Franke, N4 macrocycles as electrocatalysts for the cathodic reduction of oxygen, *Materials Chemistry and Physics* 22 (1989) 457–475. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(89\)90010-2](https://doi.org/10.1016/0254-0584(89)90010-2).
- [61] J.R. De Lile, T. Heine, S. Zhou, Electronic structure and oxygen reduction on tunable [Ti(IV)Pc]<sup>2+</sup> and Ti(II)Pc titanyl-phthalocyanines: A quantum chemical prediction, *Comp. Mater. Sci.* 129 (2017) 24–36. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.12.012>.
- [62] O. Bubnova, X. Crispin, Towards polymer-based organic thermoelectric generators, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 9345. <https://doi.org/10.1039/c2ee22777k>.